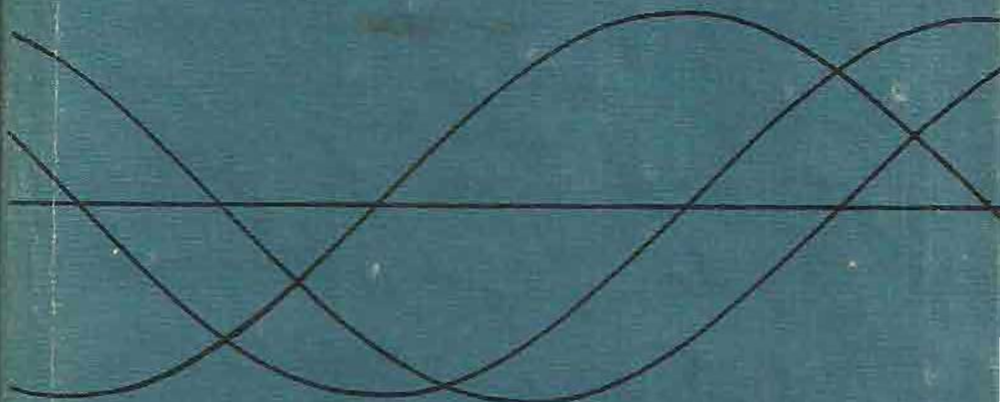
ILIE GAVRILĂ



ULTRASONAREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE





EDITURA ŞTIINŢIFICĂ ŞI ENCICLOPEDICĂ

ULTRASONAREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE

Control științific: Lect. univ. dr. NICOLAE FLOREA

Coperta: arh. CHRISTIAN NICOLESCU

conf. univ. dr. **ILIE GAVRILĂ**

ULTRASONAREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE

Prefațată de prof. dr. doc. V. P. MIHU



EDITURA ȘTIINȚIFICĂ ȘI ENCICLOPEDICĂ
BUCUREȘTI, 1985

Soției mele

PREFAȚĂ

În etapa actuală, cînd resursele energetice clasice sînt pe cale de epuizare, iar sursele alternative de energie abia în fază incipientă, între cerințele consumatorilor de energie (în continuă și vertiginoasă creștere) și posibilitățile de a le satisface apare o confruntare, cunoscută sub denumirea de „criza de energie".

În țara noastră și în multe alte țări se lucrează intens pentru rezolvarea acestei crize, dar, pentru moment, se pare că singura soluție ar fi folosirea mai rațională a resurselor existente și creșterea randamentului acestora pe baza tehnicilor de vîrf și tehnologiilor noi.

Unul dintre fizicienii consacrați studiului acestor probleme este conf. dr. I. Gavrilă. În lucrarea sa, Ultrasonarea acumulatoarelor electrice, *sînt redate rezultatele unor cercetări îndelungate și valoroase privind stimularea, prin ultrasonare, a energiei de activare a generatoarelor chimice de curent electric, printre care locul de frunte îl ocupă acumulatoarele electrice.*

Se ajunge, pe această cale, la dublarea duratei de serviciu a acumulatoarelor, obținîndu-se în același timp și o însemnată creștere a capacității lor de debitare. Autorul a întreprins cercetări asupra acumulatoarelor cu Pb, cu Ag-Zn și cu Ni-Cd; în toate cazurile acumulatoarele formate cu ajutorul cîmpului ultrasonor și-au îmbunătățit considerabil caracteristicile electrice.

De asemenea, sînt analizate și explicate, cu claritate, mecanismele prin care ultrasunetele asigură intensificarea proceselor generatoare de curent electric: se realizează, la electrozi, suprafețe active mult mai mari decît la martori, ceea ce conduce la utilizarea integrală a capacității purtătorilor de energie electrică și, în final, la creșterea capacității de debitare a acumulatoarelor; în cazul acumulatoarelor de tracțiune și a acumulatoarelor de pornire a autovehiculelor, aceste creșteri ating valori de 70%—90% față de acumulatoarele martori.

La începutul lucrării sînt prezentate, justificat, principalele proprietăți ale undelor ultrasonore, efectele ultrasunetelor asupra electroliților, precum și efectele lor biologice, acestea din urmă necesar a fi cunoscute pentru luarea măsurilor de protecție a muncii în stațiile de ultrasonare.

Subliniem ca meritorie și prezentarea unui scurt istoric al cercetărilor românești, în domeniul pilelor electrice, care, de fiecare dată, s-au situat la un înalt nivel științific și de noutate pe plan mondial, prin fizicienii români promotori ai noului în acest domeniu: Șt. Procopiu, Th. V. Ionescu, N. Vasilescu-Karpen ș.a.

Interesul major îl găsim în capitolul cinci al lucrării. El cuprinde rezultatele cercetărilor efectuate de autor în cazul folosirii de electrolit ultrasonat pentru formarea acumulatoarelor cu Pb, cu Ni-Cd și Ag-Zn; intensificarea proceselor de difuzie și a reacțiilor chimice de la electrozi explică creșterea capacității și a energiei specifice a acumulatoarelor astfel formate.

Valoroase sînt și soluțiile pe care le recomandă autorul referitor la componența unei stații de ultrasonare și la tehnologia activării acumulatoarelor prin folosirea adecvată a cîmpului ultrasonor. În mod corespunzător este redată și asigurarea protecției persoanelor care lucrează cu și în apropierea generatorului de ultrasunete.

Cartea se remarcă printr-o mare bogăție de informație privind acțiunea ultrasunetelor asupra soluțiilor de acid sulfuric și rezultatele unor valoroase cercetări asupra acumulatoarelor de diverse tipuri. Rezultatele, cunoscute și confirmate și la diferite manifestări științifice internaționale, au asigurat pe plan internațional prioritatea acestei ingenioase metode românești de activare, prin ultrasonare, a generatoarelor chimice de curent electric; de altfel, metoda este asigurată și prin brevetarea ei în anul 1975.

Valoarea lucrării crește foarte mult prin contribuția ei la crearea unor însemnate capacități energetice în sectoarele corespunzătoare generatoarelor chimice de curent electric: calculele prezentate la sfîrșitul lucrării demonstrează convingător acest lucru.

În concluzie, lucrarea conf. dr. I. Gavrilă îmbogățește literatura de specialitate cu noi metode de cercetare puse la dispoziția specialiștilor în sprijinul eforturilor lor pentru depășirea „crizei energiei" și asigurarea independenței energetice a țării noastre.

Prof. dr. doc. *V. P. MIHU*

CUVÎNT ÎNAINTE

Dezvoltarea rapidă a tehnicii moderne, pe de o parte, consumul tot mai ridicat de energie și epuizarea treptată a principalelor resurse energetice clasice, pe de altă parte, creează o contradicție acută: „criza energiei".

Cu toată concentrarea masivă a potențialelor de cercetare în direcția descoperirii unor resurse energetice neconvenționale, soluționarea rapidă a problemei energiei pare, pentru viitorul apropiat, imposibilă. Aplicarea în producție și răspîndirea în economia mondială a surselor alternative de energie va necesita, după toate probabilitățile, mai multe decenii, timp în care se impune acoperirea deficitului energetic prin exploatarea cu randament sporit a mijloacelor și resurselor clasice. Cele mai eficiente intervenții în acest sens constau, după părerea noastră, în utilizarea tehnologiilor moderne, neconvenționale, în stimularea energiei de activare a unor resurse energetice incomplet explorate prin mijloace clasice, în sporirea productivității muncii cu consum minim de energie etc., astfel încît să se creeze disponibilități energetice care să acopere cerințele acestor decenii.

Lucrarea se înscrie pe linia promovării unei asemenea tehnologii moderne, în ea descriindu-se, teoretic și practic, o modalitate de activare a pilelor și acumulatoarelor electrice cu ajutorul ultrasunetelor și obținerea unor creșteri însemnate ale capacității, ale energiei de debitare și a duratei de serviciu ale acestora.

Deoarece cartea se adresează specialiștilor din diferite domenii de activitate, pentru o mai bună aprofundare a fenomenelor prezentate s-a pus accentul pe o scurtă introducere în ultraacustică (capitolul 1), precum și pe studierea caracteristicilor pilelor și acumulatoarelor electrice neultrasonate (§§ 1.1—1.4 și capitolele 3 și 4).

Cercetările oamenilor de știință din țara noastră, prezentate în capitolul 2, sînt considerate de autor deosebit de valoroase,

ele constituind un imbold în cercetările sale care au dus la rezultatele ce fac obiectul lucrării de față.

În cadrul lucrării (capitolele 2 și 3) se dezbat principalele cauze ale efectelor ultrasonice asupra electroliților și, respectiv, asupra pilelor și acumulatoarelor electrice (tipuri mai importante), precum și consecințele acestora: îmbunătățirea caracteristicilor lor electrice.

Experiențele prezentate în lucrare sînt originale și aparțin cercetării științifice românești; sînt susținute prin lucrările publicate în reviste de specialitate din țară și străinătate și de invențiile citate în bibliografie. Ele au ca bază de început lucrările și invenția din 1975, realizate împreună și sub îndrumarea prețioasă și competentă a prof. dr. doc. V.P. Mihu, pentru care îi mulțumesc călduros.

Mulțumesc în mod deosebit ing. N. Dinoiu (director tehnic la I.T.A. Argeș) pentru contribuția valoroasă la construirea primei stații de ultrasonare a acumulatoarelor electrice. Aduc vii mulțumiri chim. A. Feier pentru prepararea expanderului și colaborarea la realizarea invenției din 1981, de asemenea asist. S. Zamfira, ing. R. Bura și tuturor celor care — într-un fel sau altul — m-au sprijinit la realizarea acestei lucrări.

AUTORUL

Capitolul 1

UNDE ULTRASONORE

§ 1.1. Tipuri de unde

Undele ultrasonore sînt unde elastice cu frecvențe care depășesc 20 000 Hz. Limita superioară ajunge la frecvențe de ordinul 10^9 Hz; undele cu frecvențe mai mari, pînă la 10^{14} Hz, poartă denumirea de hipersunete și constituie un domeniu cu proprietăți mai deosebite, lungimile de undă ale hipersunetelor fiind comparabile cu dimensiunile atomilor ($\lambda = 10^{-9} - 10^{-12}$ m).

După lungimea de undă a undelor ultrasonore se stabilesc, în general, domeniile de aplicație în practică, generatoarele ultrasonice concepîndu-se în special în funcție de aceste condiții. De aceea generatoarele ultrasonice se pot grupa astfel [3]:

Tabelul 1.1

Frecvența undelor ultrasonice $\times 10^6$ Hz	Domeniul de aplicare
15	Studii de viteze și de absorbție în lichide.
12	Limita superioară a frecvențelor defectoscoapelor.
3	Limita superioară a măsurării grosimilor.
1—2	Domeniul de frecvențe ale generatoarelor ultrasonice.
$\times 10^3$ Hz	
100	Limita superioară a frecvenței fluierului Galton.
30	Detectoare submarine.
25	Generatoare magnetostrictive.
20	Generatoare ultrasonice pentru sudură.

Undele ultrasonore se pot grupa în următoarele categorii.

Unde longitudinale. Se caracterizează prin faptul că particulele mediului elastic oscilează pe direcția propagării unde (fig. 1.1a); ele se pot propaga în orice mediu elastic, solid

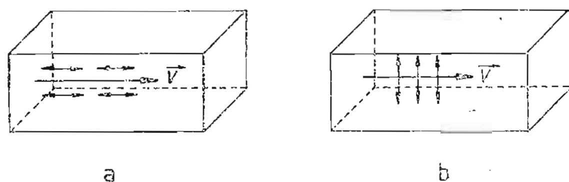


Fig. 1.1. Oscilația punctelor materiale în timpul propagării undelor elastice.

lichid, sau gazos. Propagarea undelor longitudinale în solide provoacă eforturi alternative de întindere și comprimare, în timp ce în fluide propagarea se realizează prin comprimări și dilatări succesive.

Să presupunem că într-un tub de lungime infinită, umplut cu aer, perturbarea produsă de deplasarea periodică a unui piston pe distanța a se propagă sub formă de unde longitudinale (fig. 1.2). Ecuația propagării undelor pe direcția axei Ox are forma

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 s}{\partial x^2}, \qquad (1.1)$$

sau forma analoagă

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \qquad (1.2)$$

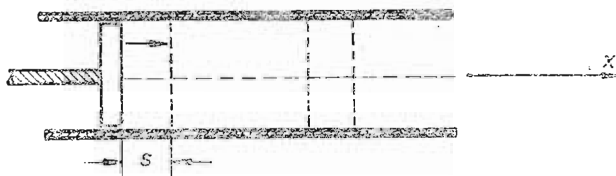


Fig. 1.2. Propagarea undelor longitudinale în aer într-un tub infinit.

unde p este presiunea acustică, care variază atît în timp cît și în spațiu, soluția generală a ecuației (1.2) fiind

$$p = f_1(vt - x) + f_2(v + x); \qquad (1.2')$$

aici $f_1(vt - x)$ și $f_2(vt + x)$ sînt funcții arbitrare și pot lua diferite forme. În exemplul din fig. 1.2 soluția ecuației (1.1) este de forma

$$s = a \sin\left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right), \qquad (1.1')$$

s fiind elongația, a amplitudinea mișcării oscilatorii, ω pulsația, iar λ lungimea de undă.

Viteza de propagare a undelor longitudinale depinde de densitatea și elasticitatea mediului în care se propagă. În solide viteza undelor longitudinale este dată de relația

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{1 - \sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}}, \qquad (1.3)$$

unde E este modulul de elasticitate al mediului, σ coeficientul lui Poisson, iar ρ densitatea mediului.

Pentru lichide și gaze viteza undelor ultrasonore se poate calcula cu ajutorul relației

$$v = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho C_{ad}}}, \qquad (1.4)$$

γ fiind raportul căldurilor specifice, iar C_{ad} coeficientul de compresibilitate adiabatică.

Unde transversale. Se caracterizează prin faptul că oscilația particulelor mediului are loc perpendicular pe direcția de propagare a undei (fig. 1.1b).

Formarea undelor transversale este posibilă numai în corpurile solide sau în lichide caracterizate printr-un coeficient mare de viscozitate.

Dacă sursa de oscilație se comportă întocmai ca un piston (fig. 1.2), undele ultrasonore se propagă prin mediul elastic sub forma unui fascicul cu o foarte mică divergență. Dacă sursa este un traductor de cuarț de formă plană (o lamă subțire), energia undelor ultrasonore va fi localizată într-un con cu un semiunghi de divergență dat de relația

$$\sin \alpha = \frac{1{,}2\lambda}{D}, \qquad (1.5)$$

unde λ este lungimea de undă, iar D diametrul lamei de cuarț [3]. Există însă unele abateri de la relația (1.5). Datorită vibrațiilor marginale ale cristalului de cuarț, acesta

generează şi fascicule secundare, periferice. Cum intensitatea acustică a acestora este mică, importanţa lor în practică este neglijabilă.

Din cauza lungimilor de undă mici, se poate realiza o concentrare a fasciculului ultrasonor pe o anumită direcţie dată, astfel încît, la puteri acustice mici, să se obţină densităţi de energie apreciabile. Tocmai prezenţa unor asemenea densităţi energetice mari în cîmpul ultrasonor determină importante aplicaţii practice ale ultrasunetelor.

§ 1.2. Absorbţia ultrasunetelor în aer

În timpul propagării unei unde ultrasonore printr-un mediu elastic se produce o disipare de energie, unda acustică suferind o atenuare care depinde de viscozitatea mediului şi de unele efecte de amortizare.

Studiul absorbţiei sunetului a fost efectuat de G.G. Stokes [7] şi mai tîrziu de G. Kirchhoff [8], care au stabilit expresia matematică a coeficientului de absorbţie α:

$$2\alpha = \frac{4\pi^2\nu^2}{v^3\rho}\left[\frac{4}{3}\eta + \frac{\gamma - 1}{c_p}k\right], \tag{1.6}$$

unde η este coeficientul de viscozitate, ν frecvenţa sunetului, ρ densitatea mediului, v viteza de propagare a undei sonore, c_p căldura specifică la presiune constantă, iar k conductibilitatea termică a mediului.

Folosind relaţia (1.6), atenuarea undelor acustice descreşte exponenţial cu distanţa x de la sursa sonoră la punctul considerat:

$$I = I_0\, e^{-2\alpha x}, \tag{1.7}$$

I_0 fiind intensitatea iniţială a sunetului (înainte de intrarea în mediul respectiv), iar I intensitatea sunetului în punctul considerat, situat în mediul absorbant (fig. 1.3).

Ţinînd seama de relaţiile (1.6) şi (1.7) şi de frecvenţa ultrasunetelor, rezultă că la frecvenţe foarte înalte, de ordinul megaherţilor, intensitatea ultrasunetului în aer descreşte rapid spre zero, indicînd practic o absorbţie totală a undei sonore (fig. 1.4). Rezultatele experimentale nu sînt însă în concordanţă cu cele teoretice. Atenuarea intensităţii acustice, a undelor emise de un generator, cu frecvenţa de **2 MHz**, este considerabil mai mică decît rezultă din calculele teoretice.

Din figura 1.4 se vede că în timp ce la distanţa de 10 cm de vibratorul de cuarţ valoarea intensităţii ultrasunetului, calculată cu ajutorul relaţiilor (1.6) şi (1.7), este practic nulă (fig. 1.4, curba 1), valoarea determinată experimental este departe de a se anula (fig. 1.4, curba 2).

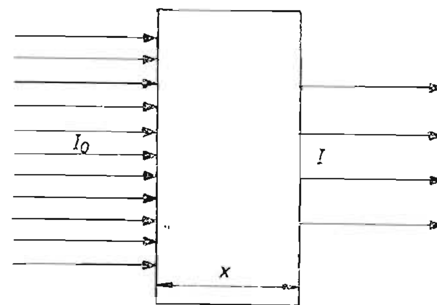


Fig. 1.3. Absorbţia sunetului la străbaterea unui mediu elastic de grosime x.

Afirmaţia că ultrasunetele de frecvenţe înalte sînt absorbite total în imediata apropiere a generatorului ultrasonic (curba teoretică 1 din figura 1.4), existentă încă în unele tratate cu caracter mai general, este contrazisă net

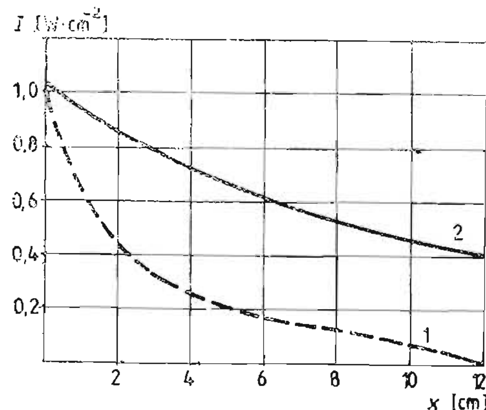


Fig. 1.4. Atenuarea intensităţii ultrasonice în funcţie de distanţa faţă de sursă (vibratorul de cuarţ).

de rezultatele experimentale privind diferite efecte, ale ultrasunetelor, care au loc şi la distanţe mai mari de vibrator, unde intensitatea acustică ar trebui să fie practic nulă (conform relaţiilor (1.6) şi (1.7)). Seminţe de molid expuse în

cîmp ultrasonic (cu frecvența de 1 MHz), la diferite distanțe de cristalul de cuarț, au prezentat, în comparație cu martorul, creșteri evidente ale energiei germinative stimulată de radiațiile ultrasonice. La semințele expuse direct în fasciculul ultrasonor, în baia generatorului, s-a constatat o creștere a energiei germinative de 70% față de martor.

La distanța la care intensitatea acustică calculată teoretic este de 10 ori mai mică decît intensitatea ultrasunetului din baia generatorului, germinația semințelor expuse în cîmpul ultrasonor a fost cu 30% mai mare decît la martor, ceea ce dovedește prezența unei intensități ultrasonice deloc neglijabile la distanțe destul de mari de vibrator și, totodată, neconcordanța cu teoria atenuării, stabilită de fapt prin relația (1.6), respectiv (1.7). Pledează pentru această neconcordanță și o serie de efecte biologice — uneori destul de grave — produse asupra cercetătorilor care au lucrat timp îndelungat în cîmpuri ultrasonice de frecvențe înalte [6].

Chiar dacă intensitatea acustică este sub valoarea limită de producere a cavitației (importantă pentru anumite fenomene), considerăm că efectele asupra organismelor vii se datoresc energiei ultrasonice receptate de acestea:

$$W_u = I_u t_u, \tag{1.8}$$

unde I_u este intensitatea acustică, iar t_u timpul de ultrasonare. De aceea expunerea organismelor vii în cîmpuri ultrasonore timp îndelungat, chiar și la intensități acustice mici, produce efecte dăunătoare asupra acestor organisme.

Neconcordanțe între calculele după relația teoretică a atenuării ultrasunetelor și rezultatele experimentale s-au mai evidențiat la solide [4] și la lichide [5].

În această situație, avînd în vedere extinderea aplicațiilor ultrasunetelor în diferite domenii ale economiei, se impune ca o necesitate corectarea formulei lui Stokes și Kirchhoff pentru atenuarea ultrasunetelor în aer[1].

§ 1.3. Măsurarea intensității ultrasunetelor

Rayleigh a reușit să pună în evidență acțiunile mecanice exercitate de undele acustice pe suprafața obstacolelor, prezentîndu-le ca o presiune de radiație — prin analogie cu teoria lui Maxwell referitoare la radiația luminoasă —, utilizînd o relație asemănătoare:

$$P_r = 2w\cos^2\alpha, \tag{1.9}$$

unde w este densitatea de energie acustică, iar α unghiul de incidență al fasciculului ultrasonor pe suprafața considerată.

Léon Brillouin a stabilit mai tîrziu că presiunea de radiație este rezultatul sumei a doi termeni:

$$P_r = P_1 + P_2, \tag{1.10}$$

sau, explicit,

$$P_r = w\left((\cos^2\alpha + \frac{\rho}{v}\cdot\frac{\partial v}{\partial\rho}\right); \tag{1.11}$$

aici v este viteza de fază, iar ρ densitatea fluidului străbătut de ultrasunete.

Termenul $P_2 = w\frac{\rho}{v}\frac{\partial v}{\partial\rho}$, pozitiv și izotrop, are tendința să provoace dilatarea fluidului prin care se propagă fasciculul ultrasonor. Dacă presiunea se menține constantă în afara drumului străbătut de fascicul, rolul presiunii P_2 este neglijabil, acțiunea mecanică reducîndu-se la primul termen:

$$P_r = w\cos^2\alpha \quad \text{sau} \quad P = w\alpha^2. \tag{1.12}$$

În cazul în care mijlocul fluidului este limitat printr-un volum închis, iar densitatea de energie dintr-un anumit punct este w, termenul P_2 nu mai poate fi neglijat. Pentru un gaz perfect termenul P_2 va avea valoarea

$$P_2 = w\frac{\gamma - 1}{2}, \tag{1.13}$$

unde $\gamma = c_p/c_V$, raportul căldurilor specifice.

Dacă un fascicul ultrasonor este proiectat pe o suprafață plană, se disting două efecte principale și anume: (a) acțiunea unei presiuni alternative asupra suprafeței respective și (b) acțiunea unei presiuni fixe, dată de radiație și de curentul hidrodinamic care provoacă o mișcare a lichidului dinspre traductor.

[1] Se știe că Stokes a stabilit coeficientul de absorbție pentru sunete (deci pentru frecvențe mici).

Intensitatea acustică I este astfel determinată de relația

$$I = \frac{1}{2} \rho v (\omega A)^2 = \frac{1}{2} pU, \tag{1.14}$$

unde ρ este densitatea fluidului, v viteza ultrasunetului, $\omega = 2\pi\nu$, A amplitudinea maximă a vibrației, p presiunea acustică, iar U amplitudinea vitezei de oscilație a particulei. Presiunea alternativă poate fi pusă în evidență cu un traductor de cuarț, cu ajutorul căruia se poate obține un semnal proporțional cu presiunea acustică.

Presiunea de radiație exercitată pe un corp introdus în fluid, în drumul fasciculului ultrasonor, este proporțională cu densitatea de energie acustică și se poate exprima prin relația

$$P_r = aw = a \frac{I}{v}; \tag{1.15}$$

a este o constantă de proporționalitate, iar intensitatea acustică se obține din relația $\vec{I} = w\vec{v}$ (vectorul lui Umov).

Prin intermediul presiunii de radiație se poate determina intensitatea ultrasunetului cu ajutorul unei balanțe sensibile, prevăzută la unul din platane cu o tijă de care este fixat un detector C, de formă conică, cu suprafața perfect reflectantă pentru undele ultrasonore (fig. 1.5a). Între con și cristalul de cuarț Q se fixează o membrană M, necesară protecției detectorului conic C împotriva curenților hidrodinamici care iau naștere în cuva cu lichid în prezența cîmpului ultrasonic.

Balanța, echilibrată inițial prin greutățile G_1 și G_2, se va dezechilibra îndată ce cristalul de cuarț va începe să genereze ultrasunete, datorită presiunii de radiație creată de cîmp. Greutatea G, cu care se echilibrează ulterior balanța, este egală cu forța exercitată de fasciculul ultrasonic asupra detectorului. Relația care exprimă intensitatea acustică este

$$I = \frac{Gv}{2S \cos^2 \alpha}, \tag{1.16}$$

unde S este suprafața laterală a conului C, iar 2α unghiul de la vîrful conului [1 — 3].

R.W. Boyle și F. J. Lehmann [9] a uutilizat, pentru măsurarea presiunii de radiație, o balanță de torsiune prevăzută cu o placă reflectantă P (discul lui Rayleigh), echilibrată printr-o contragreutate G, suspendată printr-un fir de cuarț pe care este fixată o oglindă minusculă O, iar la capătul

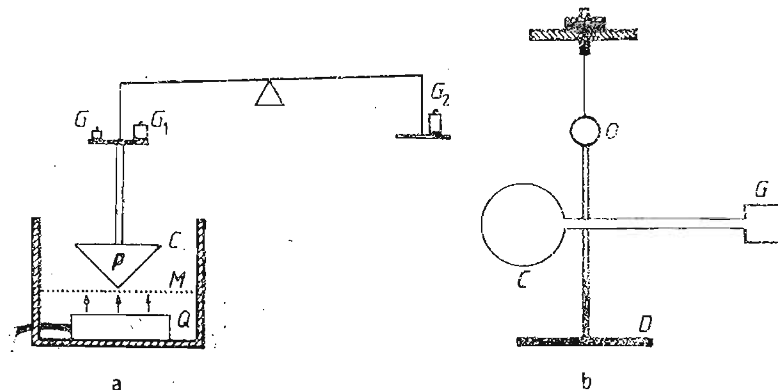


Fig. 1.5. Determinarea intensității acustice: a) balanță pentru măsurări în lichide; b) radiometru cu balanță de torsiune.

firului un disc amortizor D (fig. 1.5b). Suprafața reflectantă tinde să se orienteze perpendicular pe direcția fasciculului ultrasonor care se propagă în mediul respectiv.

Valoarea momentului de torsiune se poate calcula ușor, iar presiunea radiației acustice este determinată de unghiul de deviație a unui fascicul luminos proiectat pe oglinda O și apoi reflectat.

Intensitatea acustică este atunci dată de relația

$$I = \frac{3v}{8Ma^3 \sin 2\theta}, \tag{1.17}$$

unde M este momentul de torsiune, θ unghiul dintre direcția de propagare a fasciculului ultrasonor și suprafața plăcii reflectante, iar a raza plăcii reflectante.

Măsurarea presiunii de radiație ultrasonoră în lichide cu ajutorul radiometrului prezintă dificultăți, datorită apariției în cuvă a undelor staționare, tensiunea superficială la interfața aer-apă, care își exercită o influență asupra firului susținător, introducînd erori în măsurători. Măsurarea unor

presiuni de radiație mari este limitată de apariția fenomenului cavitațional, datorită dispersiei și difuziei fasciculului ultrasonor la interfața bulelor de gaz.

Măsurări absolute ale intensității acustice se pot realiza utilizînd principiul transformării energiei acustice în alte forme de energie, adică pe baza măsurării energiei absorbite de mediul respectiv.

Pentru măsurarea puterii totale disipate se utilizează metoda calorimetrică, deoarece teoretic întreaga energie acustică propagată într-un sistem trebuie să se transforme în căldură, datorită reflexiei totale care se produce la interfața lichid-aer [3].

§ 1.4. Cavitația acustică

În timpul propagării undelor ultrasonore în lichide, în anumite puncte au loc variații mari și rapide de presiune, însoțite de creșteri locale de temperatură. Variațiile alternative de presiune duc la ruperea, la nivel microscopic, a lichidului, la crearea unor goluri sau cavități, umplute rapid cu gaz sau cu vapori ai lichidului. Cavitațiile apar în punctele de neomogenitate din lichid, marcate prin prezența unor bule de gaz, care devin germeni de cavitație.

Pentru a înțelege fenomenul cavitațional se poate introduce într-un vas apă de la robinet, saturată cu aer, și apoi se expune într-un cîmp ultrasonic de frecvență dată. Dacă în lichid se propagă unde staționare, se observă apariția unor bule de gaz care oscilează dezordonat în toate direcțiile. Bula care ajunge la o stabilitate relativă își mărește continuu volumul și începe să oscileze sub acțiunea cîmpului ultrasonic. Cînd amplitudinea presiunii acustice este mai mică decît presiunea hidrostatică, bula efectuează o mișcare oscilatorie armonică. F.D. Smith [10] a stabilit că frecvența de oscilație a bulei de cavitație depinde de dimensiunile bulei și poate fi asemuită cu frecvența unui oscilator liniar de dimensiunile bulei. Relația frecvenței este următoarea:

$$\nu = \frac{1}{2\pi r}\sqrt{\frac{\rho}{3\gamma\left(p_0 + \frac{2\pi}{r}\right)}}, \qquad (1.18)$$

r fiind raza bulei cavitaționale, $\gamma = 1{,}41$ raportul căldurilor specifice corespunzătoare gazului din interiorul bulei de cavitație, p_0 presiunea hidrostatică externă, ρ densitatea lichidului, iar σ tensiunea superficială a interfeței lichid-gaz.

Dependența frecvenței de rezonanță de dimensiunile bulei cavitaționale este prezentată în tabelul 1.2 [3].

Relația (1.18) este valabilă în cazul unor transformări adiabatice; nu se ține seama de energia potențială a suprafeței și de termenii neliniari.

Tabelul 1.2

Frecvența Hz	10^3	10^4	10^5	10^6
Raza bulei r [m]	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$
Lungimea de undă λ [m]	1,43	0,143	0,0143	0,00143

E. Bădărău și M. Grumăzescu [1 — 2] au determinat frecvența de rezonanță a mișcării oscilatorii a bulei cavitaționale după relația stabilită de Minnaert:

$$\nu_R = \frac{1}{\pi d}\sqrt{\frac{3\gamma}{\rho}\left(p_0 + \frac{2\sigma}{d}\right)}, \qquad (1.19)$$

d fiind raza bulei cavitaționale.

Dacă $2\sigma/d \ll p_0$, acest termen se poate neglija și relația (1.19) devine

$$\nu_R' = \frac{1}{\pi d}\sqrt{\frac{3\gamma p_0}{\rho}}, \qquad (1.20)$$

unde ν_R' este frecvența de rezonanță a bulei cavitaționale în cazul unei tensiuni superficiale la interfața lichid/aer.

Bulele cavitaționale, cu dimensiuni mai mici decît bulele care oscilează în rezonanță, sînt împinse spre zone cu presiune maximă, unde se contractă puternic la creșterea presiunii locale, sau se dilată la micșorarea acestei presiuni, după care se distrug.

Bulelor cu dimensiuni mai mari decît bulele de rezonanță li se adaugă mereu altele, iar cînd dimensiunile lor ajung destul de mari se degajă la suprafața lichidului.

Frenkel [14] a studiat starea fizică a bulei cavitaționale în faza incipientă. El consideră că bula care apare în punctele de rarefiere este de formă lenticulară și își mărește lent volumul cu gazul dizolvat în lichid, sau cu vapori ai lichidului, localizați în jurul ei, ajungînd, înainte de distrugere,

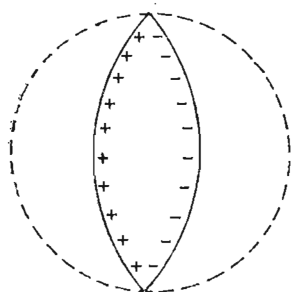


Fig. 1.6. Bula cavitațională în diferite faze de comprimare-dilatare.

la o formă sferică. Din cercetările efectuate [1 — 3] se apreciază că în bulele cavitaționale apar sarcini electrice distribuite pe pereții interiori ai bulei (fig. 1.6). În această conformație bula cavitațională poate fi considerată ca un condensator plan cu armăturile încărcate cu sarcini electrice de semne contrare. În acest caz intensitatea E a cîmpului electric din bula cavitațională este dat de relația

$$E = \frac{4e}{r}\sqrt{Nd}, \qquad (1.21)$$

unde N este numărul de molecule disociate în unitatea de volum, d distanța dintre straturile de lichid distruse, iar r raza bulei.

Din datele stabilite de Frenkel ($N = 10^{18}$ molecule/cm^3, $r = 5 \cdot 10^{-8}$ cm, $d = 10^{-4}$ cm) rezultă pentru intensitatea cîmpului electric din interiorul bulei cavitaționale valoarea $E = 600$ V/cm [3, 54]. Se apreciază că la începutul formării bulei cavitaționale, la presiuni mici, intensitatea cîmpului electric E este suficient de mare pentru descărcări electrice sub formă de scîntei între pereții încărcați cu sarcini electrice de semn contrar. Străpungerea electrică dă efecte luminescente în interiorul bulei, observate cu ochiul liber în timpul experimentărilor.

Consecințele fenomenului cavitațional se manifestă în special prin efectele chimice ale ultrasunetelor. Descărcările electrice din interiorul bulelor cavitaționale duc la apariția de

ioni, radicali liberi, la apariția unor molecule excitate care favorizează intensificarea reacțiilor chimice, declanșează altele noi, provoacă o creștere neobișnuită a conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți, precum și alte fenomene importante.

Efectul cavitațional se desfășoară în două etape [11]: a) prima etapă este considerată faza lenticulară, dezvoltarea inițială a bulei de cavitație cu condiții prielnice ionizării și activizării moleculelor de gaz datorită descărcărilor electrice; b) etapa a doua se situează în faza cînd bula ia forma sferică, iar presiunea din interiorul ei devine foarte mare. În urma comprimărilor deosebit de puternice bula cavitațională se închide cu zgomot. În acest moment în lichidul din jur apar radicali liberi deosebit de activi, care provoacă sau participă la diferite reacții chimice.

În lichidele degazate efectul cavitațional nu poate avea loc decît în cazul cînd cavitatea se umple cu vapori ai lichidului respectiv.

Se poate vorbi astfel de două categorii de cavități, respectiv de efecte cavitaționale: cavitația gazoasă (cînd bula se umple cu gaz existent în lichid sau introdus prin anumite procedee) și cavitația cu vapori de lichid (cînd bula se umple cu vaporii lichidului respectiv). Unda de șoc, rezultată în urma distrugerii bulei de cavitație cu vapori, este mult mai puternică decît cea provenită de la distrugerea cavitației gazoase și se caracterizează prin efecte mecanice. Dar cavitația cu vapori apare numai la frecvențe ultrasonore joase, pe cînd cavitația gazoasă apare în cîmpuri ultrasonice de frecvențe înalte și se caracterizează prin preponderența efectelor chimice, efectele mecanice fiind practic inexistente.

§ 1.5. Acțiunea undelor ultrasonore asupra soluțiilor de electroliți

1.5.1. Creșterea conductibilității electrice

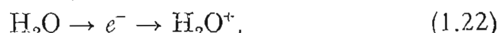
În propagarea lor prin electroliți, undele ultrasonore pot provoca reacții chimice ca oxidări, reduceri, sinteze, pot intensifica desfășurarea unor reacții, creîndu-se condiții de continuare a lor și după încetarea ultrasonării [2, 3, 11].

Unele reacții chimice se desfășoară în interiorul bulelor de cavitație, altele în imediata apropiere a acestora, în urma interacțiunilor radicalilor liberi cu atomi și molecule din vecinătatea lor.

Unda de șoc, care rezultă în urma închiderii cu zgomot a bulei cavitaționale, provoacă declanșarea sau intensificarea unor reacții chimice, iar creșterile locale de temperatură, de ordinul miilor de grade, datorită compresiunilor mari (pînă la 10^9 N/m^2), dezvoltă de asemenea reacții chimice în soluțiile de electroliți [2, 3].

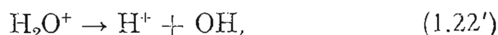
Cele mai semnificative reacții sînt considerate cele care apar în faza gazoasă a bulei de cavitație și care, apoi, se extind în lichidul înconjurător. P. Grabar și O.R. Prudhomme [12], O. Lindström și O. Lamm [13], precum și N. Miller [15], consideră că efectele ultrasunetelor asupra apei sînt asemănătoare cu cele produse de radiațiile ionizante asupra apei sau soluțiilor apoase. Se poate explica astfel, cu ajutorul unui mecanism asemănător, ionizarea moleculelor, cu deosebirea că această ionizare are loc în bula de cavitație gazoasă.

Dacă unei molecule i se transmite o anumită cantitate de energie acustică, din moleculă este smuls un electron, rezultînd o moleculă de apă ionizată



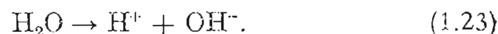
$$H_2O \rightarrow e^- \rightarrow H_2O^+, \qquad (1.22)$$

din care rezultă



$$H_2O^+ \rightarrow H^+ + OH, \qquad (1.22')$$

sau are loc reacția



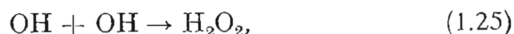
$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-. \qquad (1.23)$$

Traiectoria electronului depinde de energia acustică transmisă moleculei. Electronul, în drumul său, se poate alipi fie de alte molecule, dînd naștere la ioni negativi, fie de H^+, formînd hidrogen atomic:



$$H^+ + e^- \rightarrow H. \qquad (1.24)$$

„Formarea" atomilor de hidrogen are loc la distanțe relativ mari de radicalii liberi OH, îngreunînd recombinarea acestora, rezultatul fiind favorizarea unor combinații chimice fie cu participarea radicalilor OH, fie între atomii de H, astfel:



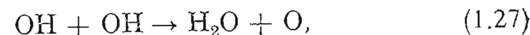
$$OH + OH \rightarrow H_2O_2, \qquad (1.25)$$

sau



$$H + H \rightarrow H_2. \qquad (1.26)$$

Reacțiile cu participarea radicalilor OH conduc și la alte combinații:



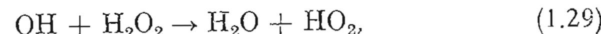
$$OH + OH \rightarrow H_2O + O, \qquad (1.27)$$

unde

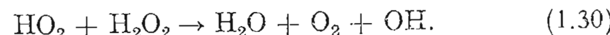


$$2O \rightarrow O_2, \qquad (1.28)$$

sau



$$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2, \qquad (1.29)$$



$$HO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH. \qquad (1.30)$$

Acțiunea undelor ultrasonore asupra soluțiilor apoase de electroliți produce efecte chimice ca oxidări, reduceri, precum și alte reacții care apar în urma efectului cavitațional [2], sau în urma creșterilor locale de temperatură datorate comprimărilor alternative care au loc în diferite puncte din interiorul soluției. Aceste efecte chimice au ca prim rezultat creșterea conductibilității electrice a soluțiilor. Primele cercetări au evidențiat creșterea conductibilității electrice a soluțiilor de NaCl și $CuSO_4$, datorită unor acționări ultrasonice cu frecvențe de 0,8 MHz [23]. Cercetări similare efectuate asupra altor soluții au pus în evidență aceleași creșteri și au arătat că, după încetarea ultrasonării, conductibilitatea electrică descrește, tinzînd spre valoarea inițială [24].

S-a apreciat că unele dintre cauzele principale ale creșterii conductibilității electrice a soluției de electroliți ar fi: apariția unui număr mai mare de ioni de H^+, OH^- etc. și a unor radicali liberi ca H și OH, modificarea mobilității ionilor datorită perturbării de către undele ultrasonore a atmosferei ionice; de asemenea, o anumită contribuție au și forțele de relaxare, forțele de electroforeză [25—27].

După încetarea ultrasonării conductibilitatea electrică a soluției, așa cum am mai menționat, descrește treptat tinzînd spre valoarea inițială. Timpul de revenire depinde de natura soluției și de intensitatea acustică la care a fost supusă. În cazul unor fenomene cavitaționale puternice, în soluție pot avea loc modificări ireversibile; de exemplu, conductibilitatea soluției poate rămîne permanent la o valoare ridicată. În alte situații, unele reacții chimice provocate de acțiunea ultrasonică pot continua mult timp după încetarea acesteia [22], ceea ce duce la menținerea conductibilității la valori ridicate mai multe zile. În general, se constată menținerea conductibilității electrice la o valoare mai mare decît jumătatea creșterii provocate de ultrasunete, timp de 20—40 ore după ultrasonare, ceea ce permite unele aplicații în prac-

ției. In figura 1.7 este prezentată, ca exemplu, descreșterea relativă a conductibilității electrice a soluției de 20% $ZnSO_4$, ultrasonată 6 min ($\nu = 1$ MHz, $I = 1,15$ W/cm^2), în funcție de timpul scurs de la încetarea ultrasonării [28].

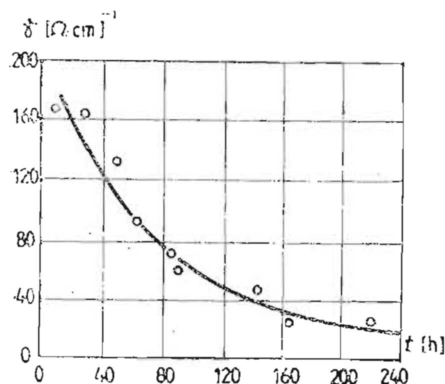


Fig. 1.7. Variația conductibilității electrice relative, $\gamma_r = (\gamma_u - \gamma_0)/\gamma_0$, în procente, γ_u fiind conductibilitatea soluției ultrasonate, iar γ_0 conductibilitatea soluției neultrasonate.

Cauzele pe care le atribuie cercetătorii creșterii conductibilității electrice a soluției de electroliți sînt multiple[2, 23—29] și au fost indicate la începutul acestui paragraf. Considerăm că este util să ne oprim asupra unora mai importante.

Creșterea mobilității ionilor, care apar ca rezultat al acțiunii undelor ultrasonore asupra soluțiilor de electroliți, se datorește în special perturbării atmosferei ionice, ceea ce facilitează deplasarea ionilor sub acțiunea forțelor coulombiene.

Dependența conductibilității γ de timpul de relaxare, respectiv de raza R a atmosferei ionice, se poate prezenta sub forma

$$\gamma = 30{,}8 \cdot 10^{-8} \frac{z}{t} \cdot \frac{R^2}{kT}, \tag{1.31}$$

unde

$$R = \sqrt{\frac{\varepsilon T}{C_i z_i} \cdot \frac{10^3 k}{4\pi N e^2}}, \tag{1.32}$$

N fiind numărul lui Avogadro, ε permitivitatea soluției, k constanta lui Boltzmann, iar e sarcina electrică.

Absorbția energiei acustice de către moleculele electrolitului duce la creșterea conductibilității. Dacă frecvența oscilațiilor proprii ale moleculelor este egală cu frecvența ultrasunetelor — la rezonanță — , se produce un schimb de energie: o cantitate de energie acustică va fi transmisă moleculelor electrolitului.

Dacă W este energia unei molecule, la rezonanță energia ei va crește cu ΔW, astfel încît

$$W' = W + \Delta W. \tag{1.33}$$

Energia ΔW se va distribui pe toate gradele de libertate ale moleculei. Dacă energia moleculei este distribuită sub forma

$$W = W_{tr} + W_{rot} + W_{vibr}, \tag{1.34}$$

energia totală W' a moleculei excitate va avea expresia

$$W' = (W_{tr} + \Delta W_{tr}) + (W_{rot} + \Delta W_{rot}) + + (W_{vibr} + \Delta W_{vibr}). \tag{1.35}$$

Stările energetice superioare, în care trec unele molecule în timpul acționării ultrasonice asupra electrolitului, contribuie la creșteri ale conductibilității în momentul în care energia absorbită este cedată, sub diferite forme, ionilor și altor particule.

Creșterile locale de temperatură, datorate variațiilor alternative ale presiunii, modifică gradul de disociere a electrolitului și adaugă un plus de conductibilitate electrică.

1.5.2. Intensificarea reacțiilor chimice

Trecerea undelor ultrasonore prin soluții apoase de electroliți produce accelerarea unor reacții chimice care se desfășoară în aceștia [2, 22], sau declanșează noi reacții chimice [31]. Cercetările desfășurate în această direcție evidențiază că prin ultrasonare crește amplitudinea vibrațiilor atomilor din moleculă, ceea ce duce la ruperea legăturilor unora dintre ei, favorizînd apariția de radicali liberi, mai importanți fiind cei menționați în reacțiile (1.22) — (1.30).

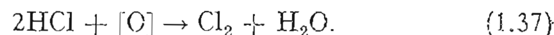
Radicalii liberi, deosebit de activi datorită energiei lor mari acumulate, reacționează puternic cu alte molecule producînd reacții de oxidare, reacții de reducere, precum și alte reacții chimice care aduc modificări fizice și chimice electroliților ultrasonați.

Una dintre primele reacții produse de ultrasunete și studiate o constituie eliberarea iodului dintr-o soluție de iodură de potasiu [31]. Adăugarea unei cantități mici de CCl_4 a con-

tribuit la stimularea ultrasonică a eliberării unei cantități mai mari de iod. Oxigenul activat de undele ultrasonore reacționează cu CCl_4, rezultînd clor liber:

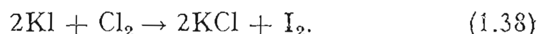


$$CCl_4 + H_2O \rightarrow Cl_2 + CO + 2HCl, \quad (1.36)$$



$$2HCl + [O] \rightarrow Cl_2 + H_2O. \quad (1.37)$$

Clorul, reacționînd cu iodura de potasiu, produce eliberarea iodului:



$$2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2. \quad (1.38)$$

Conform unor teorii noi [22], undele ultrasonore, acționînd asupra soluțiilor, produc disocierea completă a electroliților, favorizează intensificarea unor reacții chimice, provoacă reacții chimice noi. Abundența de ioni H^+ și OH^-, a unor radicali H, OH și alții, creați prin ultrasonarea soluțiilor apoase de electroliți, duce la formarea unor ioni ca HSO_4^-.

După Eigen, Kurtze și Tamm [20] ionul H^+, rezultat în urma acționării ultrasonice asupra moleculei de apă, se deplasează spontan spre alte molecule, reacționînd chimic într-unul dintre modurile cele mai frecvente:



$$H^+ + SO_4^{2-} \cdot H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_2O \quad (1.39)$$

Reacția (1.39) poate avea loc în condițiile acționării ultrasonice, deoarece concentrația de ioni de hidrogen $[H^+]$ este mai mare decît concentrația $[SO_4^{2-}]$ și, conform afirmației lui Tamm [30], se poate scrie

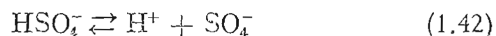
$$[H^+] = (1 + \delta)C, \quad (1.40)$$

în timp ce

$$[SO_4^{2-}] = \delta C, \quad (1.41)$$

unde δ este gradul de disociere, iar C concentrația soluției.

Și la alți electroliți trebuie să apară reacția chimică descrisă, ca de exemplu la Na_2SO_4 etc., pentru că se consumă o parte dintre ionii H^+ liberi din apă pentru formarea ionilor HSO_4^-. Cu unele excepții, concentrația de ioni HSO_4^- este totdeauna mai mică decît concentrația de ioni $NaSO_4^-$, deoarece reacția de disociere



$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^- \quad (1.42)$$

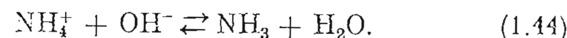
este dominată de reacția chimică



$$NaSO_4^- \rightleftarrows NA^+ + SO_4^-. \quad (1.43)$$

Raporturi similare se obțin și în cazul disocierii $HS_2O_3^-$, $HCrO_4^-$ etc.

Se obțin reacții și cu participarea ionilor OH^-. După Eigen [20], absorbția undelor ultrasonore în soluții bazice se datorește reacției de echilibru



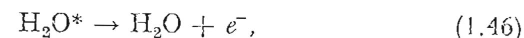
$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O. \quad (1.44)$$

Reacțiile de oxidare și reducere au loc în special în soluții apoase de electroliți și se datoresc efectului cavitațional asupra moleculelor de apă [12]. În plus, datorită fenomenului de luminescență care apare, în cavitația gazoasă pot avea loc și reacții de forma



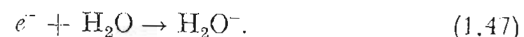
$$H_2O^* \rightarrow OH + H, \quad (1.45)$$

sau



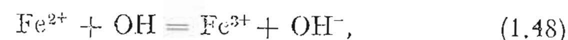
$$H_2O^* \rightarrow H_2O + e^-, \quad (1.46)$$

electronul e^- atașîndu-se pe parcurs de o moleculă de apă și formînd electronul hidratat



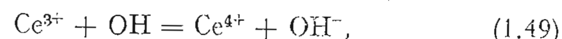
$$e^- + H_2O \rightarrow H_2O^-. \quad (1.47)$$

Produsele sonolizei apei condiționează reacții de oxidare ca



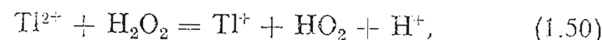
$$Fe^{2+} + OH = Fe^{3+} + OH^-, \quad (1.48)$$

sau de forma [31]



$$Ce^{3+} + OH = Ce^{4+} + OH^-, \quad (1.49)$$

precum și reacții de reducere ca



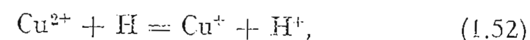
$$Tl^{2+} + H_2O_2 = Tl^+ + HO_2 + H^+, \quad (1.50)$$

sau



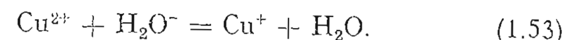
$$Ce^{4+} + H = Ce^{3+} + H^+, \quad (1.51)$$

ca și reacții cu participarea radicalului H [32—33]



$$Cu^{2+} + H = Cu^+ + H^+, \quad (1.52)$$

sau cu participarea electronului hidratat



$$Cu^{2+} + H_2O^- = Cu^+ + H_2O. \quad (1.53)$$

Aceste reacții chimice — ca și celelalte efecte, cum ar fi creșterea conductibilității electrice a soluțiilor — au consecințe importante în stimularea energiei de activare a generatoarelor chimice de energie electrică.

§ 1.6. Efecte biologice ale ultrasunetelor

Domeniul de utilizare a ultrasunetelor a crescut mult și se extinde mereu. Tot mai diverse categorii de oameni lucrează în cîmpuri ultrasonore mai mult sau mai puțin intense; de aceea s-a considerat esențială investigarea acțiunii lor asupra sistemelor biologice.

Efectele biologice ale ultrasunetelor sînt multiple și complexe, dar încă incomplet cercetate și chiar înțelese. După natura sursei acustice, a frecvenței, a intensității și a direcționalității, ultrasunetele au un caracter stimulator (stimularea germinației și creșterii plantelor), terapeutic sau de investigație (utilizare în medicină) în cazul utilizării unor intensități ultrasonice mici, sau produc distrugeri celulare, dezintegrări ale microorganismelor, distrugerea globulelor roșii, dezorganizări și ruperi ale moleculei de ADN și altele de acest fel, în cazul utilizării unor intensități mai mari sau la expuneri mai îndelungate [2, 3, 40 — 43].

Cercetările în acest domeniu sînt numeroase, fiind cuprinse în monografii [2], sau în culegeri bibliografice [34]; numărul lor continuă să crească în diverse publicații de specialitate.

Constatările privind efectele biologice ale ultrasunetelor asupra organismelor vii relevă acțiuni deosebit de dure. Greierul *Thermobia domestica* moare după două minute de expunere în cîmp, iar șoarecii albi mor după mai multe minute [2, 36]; astfel de consecințe s-au constatat și la alte animale supuse acțiunii undelor ultrasonore.

Se apreciază că unele dintre cauzele morții animalelor constau în provocarea de temperaturi ridicate în organism și producerea unor presiuni alternative locale deosebit de mari [2, 36, 37, 38, 43]. S-a constatat că la un șoarece alb, expus într-un cîmp ultrasonic cu frecvența de 25 kHz, temperatura sa a ajuns la 93°C în unele puncte și la 63°C în alte puncte din organism, după numai 200 s de expunere. Variațiile de presiune între două puncte, situate la 7 mm distanță între ele, au fost de $54{,}7 \cdot 10^5$ N/m².

Unii cercetători atribuie efectele biologice ale ultrasunetelor fenomenului cavitațional [2, 3, 44]. Considerăm că această apreciere este unilaterală, incompletă, întrucît orice efect ultrasonic se datorește energiei acustice transmise sistemului biologic, respectiv energiei absorbite de acesta; chiar și efectul cavitațional care apare în organul ultrasonat depinde de energia acustică, manifestările concretizate în efectele biologice depinzînd și de timpul de ultrasonare.

Pentru a aprofunda înțelegerea fenomenului, să considerăm că energia acustică W_u absorbită de sistemul biologic este dată de relația

$$W_u = I_u t_u, \tag{1.54}$$

I_u fiind intensitatea acustică, cu dimensiunile unei puteri, iar t_u durata de ultrasonare. Există într-adevăr efecte ultrasonice care nu pot avea loc decît pentru o anumită intensitate acustică I_u cel puțin egală cu valoarea intensității de prag I_{u0},

$$I_u \geqslant I_{u0}, \tag{1.55}$$

I_{u0} fiind intensitatea acustică minimă pentru producerea efectului cavitațional.

În alte cazuri efectul ultrasonic depinde de energia acustică absorbită de sistemul biologic, indiferent de valoarea intensității acustice. Dacă intensitatea acustică este mai mică ($I'_u < I_u$), atunci ultrasonarea sistemului biologic trebuie să aibă loc timp mai îndelungat ($t'_u > t_u$), astfel încît

$$W = I'_u t'_u = I_u t_u. \tag{1.56}$$

Cea mai mare parte a efectelor biologice ale ultrasunetelor nu depind de intensitatea acustică de prag. O cercetare în acest sens poate constitui un exemplu. Energia germinativă a semințelor de molid expuse într-un cîmp ultrasonic, la diferite distanțe de vibratorul de cuarț ($\nu = 1$ MHz), s-a dovedit a fi mai mare decît energia germinativă a semințelor martor, în toate cazurile, deci și la distanța de 3 m de vibrator, unde intensitatea acustică în acel punct avea valoarea de 0,09 W/cm². Pentru semințele expuse la o intensitate acustică de 1,9 W/cm² (lîngă vibrator) s-a obținut o creștere a energiei germinative de 70% față de martor la o acționare ultrasonică de 5 min, iar la intensitatea acustică de 0,09 W/cm² s-a obținut o creștere maximă a energiei germinative de 24% față de martor la o expunere în cîmp de 36 min [39].

Raportul dintre energiile acustice transmise semințelor este egal cu raportul energiilor germinative corespunzătoare

$$\frac{W}{W'} = \frac{E_r}{E'_r}, \tag{1.57}$$

unde W și W' reprezintă energiile acustice comunicate semințelor la distanța de 1 cm de cristalul de cuarț și, respectiv, la distanța de 3 m de cristal, iar E_r și E'_r sînt energiile germinative ale semințelor de molid așezate în punctele respective ($W/W' = 2{,}94$, $E_r/E'_r = 2{,}92$).

Din rezultatele cercetărilor privind efectele biologice asupra plantelor și diferitelor viețăți s-au tras concluzii și în ce privește efectele ultrasonice asupra organismului uman.

Experimentarea acțiunii undelor ultrasonore asupra vertebratelor poate furniza de asemenea informații importante. Sînt demne de citat cercetările unor medici români asupra unor grupuri de șobolani expuse în cîmp ultrasonic de 17 kHz și 5 W/cm² și constatările privind efectele biologice. Undele ultrasonore au produs modificări ale țesutului cutanat cu o pronunțată degranulare a mastocitelor, modificări în compoziția sîngelui. S-au produs dezintegrări ale structurii lobulare (la nivelul gonadelor), necroza masivă a celulelor spermatogene. Influența ultrasunetelor s-a făcut simțită pînă la cele mai fine structuri celulare, cu modificări la nivelul ribozomilor, tulburări în formarea unor hormoni [40]. Unele urmări s-au constatat și la bolnavii cărora li s-au aplicat tratamente cu ultrasunete: diferite leziuni în funcție de durata ultrasonării [35, 41].

Acțiunea cîmpului ultrasonic asupra organismului uman poate vătăma doar o anumită porțiune din organism; în acest caz părțile nevătămate iau asupra lor o parte din perturbațiile țesuturilor ultrasonate, ceea ce diminuează într-o anumită măsură efectele destructive și ajută la regenerarea zonei lezate [42].

Intensitățile acustice mari produc efecte destructive asupra urechii, provocînd o surditate accentuată. Staționarea timp mai îndelungat în cîmp ultrasonic produce tulburări asupra cristalinului, degenerarea umoarei sticloase a ochiului, tulburări de vedere, amețeli, dureri puternice de cap, scăderea puterii de concentrare, oboseală, reducerea puterii de muncă; asemenea efecte pot apărea și la expunerea timp mai îndelungat în cîmpuri de intensități mici [43, 44]. Acțiunile ultrasonice îndreptate în zona cordului provoacă creșterea temperaturii mușchiului cardiac, unele modificări ale ritmului de contracție și afectează tensiunea de odihnă a inimii [45].

S-a apreciat că acțiunea ultrasunetelor de frecvențe înalte asupra organismelor vii nu produce efecte deosebite, pe baza considerentului că intensitatea acustică nu poate atinge valoarea pragului cavitațional (fapt contrazis de cercetări recente [46]), precum și datorită absorbției, practic totale, a ultrasunetelor (conform teoriei lui Stokes), fapt de asemenea infirmat de rezultatele experimentale (§1.2).

Ultrasunetele de frecvențe înalte produc efecte asupra organismului uman care depind de energia acustică absorbită, fără a depinde de intensitatea de prag. Efectele biologice enumerate mai înainte au loc și la staționarea în cîmpuri ultrasonice de frecvențe înalte ($\nu \approx 10^6$ Hz). Predominante sînt efectele produse asupra sistemului nervos. Cele mai numeroase efecte se localizează în diferite puncte ale căilor vestibulare centrale, producînd tulburări de echilibru în timpul mersului, datorită apariției leziunilor pe care le provoacă. Acționarea ultrasonică timp mai îndelungat asupra organismului poate duce la apariția unor leziuni în diferite puncte ale sistemului nervos, în unele cazuri deosebit de dăunătoare.

Acționări ultrasonice de intensități mari (la frecvențe $\nu \geq 1$ MHz) produc, chiar pentru intervale scurte de staționare, stări de nervozitate, hipersensibilitate, iar acționări timp mai îndelungat produc perturbații ale circulației cutanate (micșorarea secțiunii transversale a vaselor sanguine), ducînd la o insuficientă irigare a țesuturilor. În cazurile de staționare mai îndelungată în cîmp ultrasonic, insuficiența de irigare a țesuturilor poate provoca chiar și apariția efectelor cunoscute sub denumirea de boala „mîinilor albe", boală profesională traumatică vasospastică [42, 43].

Intensități mai mari, de frecvențe înalte, pot provoca în organism creșteri mari de temperatură, fapt care duce la blocaje ale nervilor, producînd uneori paralizii locale; reversibilitatea depinde de durata expunerii în cîmpul ultrasonic [42, 47–50].

Efectele ultrasunetelor au o importanță practică deosebită. Aplicațiile lor se extind rapid în industrie. De aceea este foarte important să cunoaștem efectele lor biologice pentru a lua măsurile necesare de protecție. Problemele privind protecția contra radiațiilor ultrasonice vor fi dezvoltate în cap. 6, concretizate pentru stația de ultrasonare a acumulatoarelor electrice.

§ 1.7. **Generatoare ultrasonore**

1.7.1. Emițătoare piezoelectrice

Producerea undelor ultrasonore se realizează cu ajutorul unor vibratoare (emițătoare speciale) care transmit, în mediul elastic din jur, unde de frecvențe înalte (peste 16 000 Hz).

Emițătoarele ultrasonore se clasifică în special din punctul de vedere al conversiei diferitelor feluri de energie în energie acustică.

Analizarea tuturor metodelor de producere a undelor ultrasonore depășește cadrul acestei lucrări, problemele propuse a fi tratate de noi referindu-se numai la generatoarele utilizate pentru ultrasonarea acumulatoarelor electrice.

Una dintre metodele cele mai des folosite în producerea ultrasunetelor se bazează pe efectul piezoelectric direct, care constă în apariția de sarcini electrice de un anumit semn pe fața unei lame de cuarț și de semn contrar pe fața opusă, dacă lama este supusă unei comprimări, și schimbarea polarității dacă lama este supusă unei forțe de întindere.

O lamă de cuarț introdusă într-un cîmp electric suferă deformări-dilatări pentru un sens al cîmpului electric și comprimări pentru sensul contrar. Într-un cîmp electric alternativ ($E = E_0 \sin 2\pi\nu t$), lama de cuarț va vibra cu o frecvență egală cu frecvența cîmpului electric, emițînd în mediul elastic din jur unde ultrasonore.

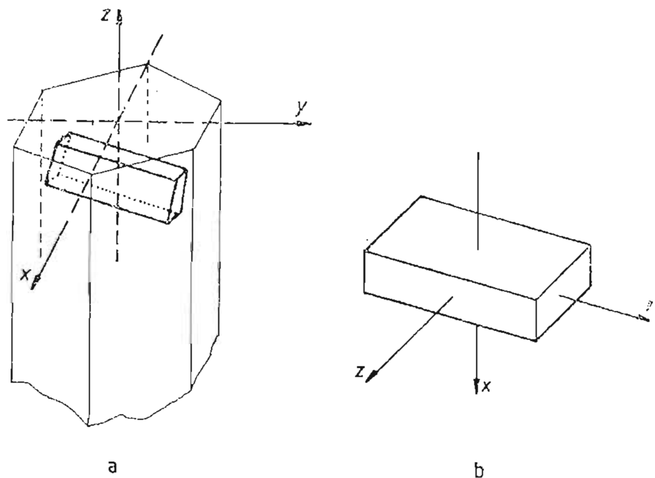


Fig. 1.8 a) Cristal de cuarț; b) tăietură după axa X.

Mărimea efectului piezoelectric, într-un cristal dat, depinde de orientarea cîmpului electric față de axele cristalografice ale materialului. Cea mai convenabilă este tăietura după axa X a cristalului (fig. 1.8).

Pentru efectul piezoelectric invers variația grosimii x_0 a lamei de cuarț, sub acțiunea unei diferențe de potențial alternative, se poate scrie sub forma

$$x_0 = K_1 U; \qquad (1.58)$$

K_1 este o constantă de proporționalitate și se numește modul piezoelectric, iar U este diferența de potențial aplicată lamei de cuarț.

Deoarece modulul piezoelectric este foarte mic, variația grosimii lamei de cuarț este și ea foarte mică. De exemplu, la tensiunea de 5000 V se produce o variație a grosimii lamei de cuarț de numai $1{,}06 \cdot 10^{-8}$ m. Aceasta determină utilizarea frecvenței de rezonanță, adică aplicarea unei tensiuni alternative cu frecvența egală cu frecvența de oscilație proprie a lamei de cuarț, căreia îi corespund oscilații de amplitudine maximă. În acest caz, ținînd seama că

$$\lambda = \frac{v}{\nu}, \text{ iar } \lambda = 2d, \qquad (1.59)$$

frecvența oscilației de amplitudine maximă a lamei de cuarț va depinde de grosimea d a acesteia, conform relației

$$\nu = \frac{v}{2d}. \qquad (1.60)$$

Cum viteza ultrasunetului în cuarț este de 5400 m/s, relația (1.60) se mai poate scrie

$$\nu = \frac{2700}{d}. \qquad (1.60')$$

Rezultatele experimentale diferă de cele teoretice. Concordanța cea mai bună se obține din expresia

$$\nu = \frac{2880}{d}. \qquad (1.60'')$$

Astfel, pentru ca lama de cuarț să emită, de exemplu, unde ultrasonore cu frecvența de 1 MHz, trebuie să aibă o grosime calculată după relația (1.60''): $d = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ m $=$ $= 2{,}8$ mm [1—3].

Una dintre probleme mult studiate o constituie fixarea lamei de cuarț în dispozitivul de oscilație. În această direcție s-au efectuat numeroase cercetări [2, 51—54], propunîndu-se

în final, ca o soluție eficientă, fixarea unei fețe (A), a lamei de cuarț, în contact cu un mediu elastic cu impedanță acustică mică (uleiul de transformator), iar cu cealaltă față (B) în contact cu un mediu de o densitate mult mai mică (aerul), închis ermetic într-o cavitate C. Cristalul de cuarț (Q) este

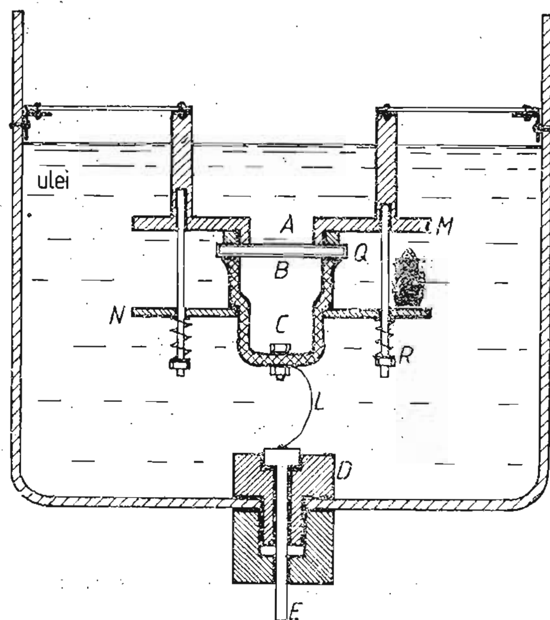


Fig. 1.9. Sistem de prindere a lamei de cuarț.

fixat între două inele metalice M și N, acționate strîns pe cristal de arcuri în spirală, R, și de lama arc L (fig. 1.9).

Trebuie ținut seama însă că tensiunea mecanică aplicată lamei de cuarț, prin arcurile respective, nu poate depăși o anumită limită. Deformațiile maxime, pentru o secțiune X, au limita superioară admisă $\Delta x = 1{,}5 \cdot 10^{-4}d$, ceea ce corespunde unui efort de comprimare de 1 568 N/mm², iar pentru întindere de 127,4 N/mm² [51]. Pentru valori mai mari, cînd limita solidității mecanice a cuarțului este depășită, lama se distruge.

Partea inferioară (B) a lamei de cuarț trebuie să închidă perfect cavitatea C. Pentru aceasta se utilizează de obicei foițe de staniol metalizate prin pulverizare cu aur, pentru un contact bun cu lama de cuarț. Datorită aerului, cu care este

în contact fața B a lamei, are loc o reflexie aproape totală a undelor ultrasonore, mărind de cca patru ori intensitatea acustică propagată de la partea A a lamei de cuarț.

O asemenea montare a cristalului de cuarț se utilizează în general la toate emițătoarele ultrasonice industriale.

În baia de ulei se introduc tuburi spirale de metal, care au rolul de a realiza un circuit de lichid cu scopul răcirii vibratorului sau termostatării.

1.7.2. Generatoare de înaltă frecvență

Excitația electrică a cristalelor piezoelectrice se realizează cu ajutorul oscilațiilor neamortizate produse de oscilatoare electronice de diverse tipuri, la frecvența de rezonanță mecanică.

Pentru generatoarele de ultrasunete cu lamă de cuarț de secțiune X, intensitatea acustică variază proporțional cu impedanța mediului și cu pătratul tensiunii aplicate lamei.

Crawford [3] apreciază că folosind un circuit echivalent (fig. 1.10) se poate calcula cu o bună aproximație intensitatea acustică emisă de un generator ultrasonor. Astfel, ținînd seama de impedanța R_d datorită cristalului și suportului, de capacitatea simplă C dintre cei doi electrozi de pe fețele lamei de cuarț, precum și de elementele care se datoresc oscilațiilor transductorului, adică impedanța acustică R_l

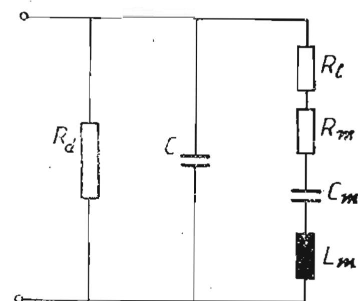


Fig. 1.10. Schema echivalentă a circuitului transductorului.

la care este cuplat cristalul și rezistența mecanică R_m de frecare dintre cristal și suport, atunci puterea circuitului echivalent (fig. 1.10) se poate considera că este corespunzătoare puterii propagate ca intensitate acustică.

Expresia impedanței de mișcare efectivă R_1 într-un mediu dat se poate scrie

$$R_1 = \frac{\rho_m a^2 d^2 v_m}{4\pi\delta^2 S}, \qquad (1.61)$$

unde a este compresibilitatea la care este supusă lama de cuarț, d grosimea lamei, ρ_m densitatea mediului ultrasonat, v_m viteza ultrasunetului în mediul respectiv, δ constanta piezoelectrică a cuarțului, iar S suprafața activă a lamei care vibrează.

Dacă ținem seama de relațiile (1.60) și (1.61), se poate constata că la frecvențe înalte R_1 este foarte mic, iar R_m de cele mai multe ori se poate neglija. În acest caz puterea ultrasonoră produsă poate fi exprimată prin raportul U^2/R_1 (U = tensiunea aplicată lamei).

Oscilatoarele de înaltă frecvență, care realizează tensiunea alternativă de la electrozii cristalului de cuarț, sînt în general ușor de construit. Excitația electrică a lamelei piezoelectrice se realizează în cele mai bune condiții cu ajutorul oscilațiilor întreținute (neamortizate).

Cuplarea circuitului emițătorului ultrasonic la circuitul oscilant se poate face în diferite moduri. Cel mai important factor care trebuie luat în considerație este proporționalitatea amplitudinii oscilațiilor lamei de cuarț cu tensiunea alternativă aplicată, relația (1.58). De aceea oscilatoarele se

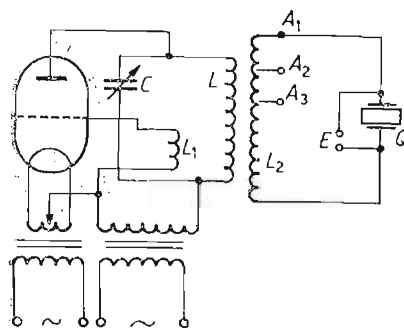


Fig. 1.11. Schema de principiu a unui generator ultrasonic.

construiesc astfel încît tensiunea aplicată lamei de cuarț să fie cît mai ridicată.

Unul dintre primele oscilatoare utilizate, de acest fel, este prezentat în figura 1.11. A_1, A_2 și A_3 sînt derivații care servesc pentru o acordare mai bună cu oscilațiile cuarțului, iar E este un eclator pentru protecția cristalului de cuarț în cazul unor tensiuni care depășesc valoarea limită. Alimentarea la rețeaua de curent alternativ face ca tunul să lucreze numai în decursul unei jumătăți a fiecărei perioade, ceea ce a dus la utilizarea unui curent redresat. În figura 1.12 este

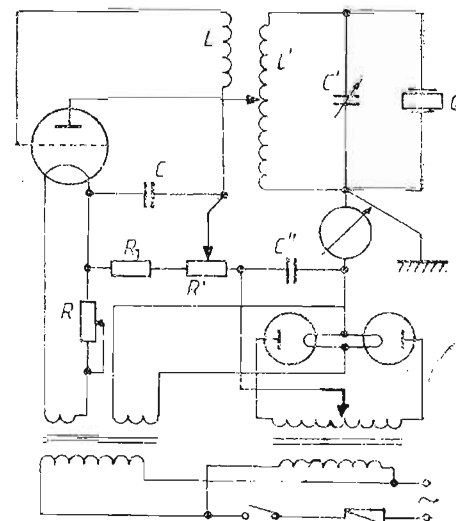


Fig. 1.12. Generator ultrasonic, oscilator cu reacție inductivă.

prezentată schema de principiu a unui astfel de oscilator realizat după schema cu reacție inductivă [2]. Condensatorul variabil C' reglează frecvența circuitului oscilant punînd-o în acord cu frecvența oscilațiilor proprii ale lamei de cuarț. Capacitatea condensatorului este de cîteva picofarazi. Puterea aplicată transductorului, respectiv puterea acustică emisă de acesta, se poate regla atît cu ajutorul cuplajului inductiv, cît și cu ajutorul variației tensiunii anodice a tubului oscilator.

În figura 1.13 este prezentată schema unui generator de ultrasunete de mare putere construit de întreprinderea Tesla *. Acest generator este format dintr-un oscilator cu reacție inductivă. Bobina L_2 a circuitului oscilant L_2C_1 are o porțiune L_g care joacă rolul bobinei de grilă.

Așezarea punctului „catod" (k) între punctele „grilă" (g) și „anod" (a) asigură defazarea cu 180° între tensiunile

* Generatorul de tip Tesla (R.S.C.) cu ν = 1 MHz a fost utilizat a ultrasonarea acumulatoarelor electrice ce se vor prezenta în capitolele următoare.

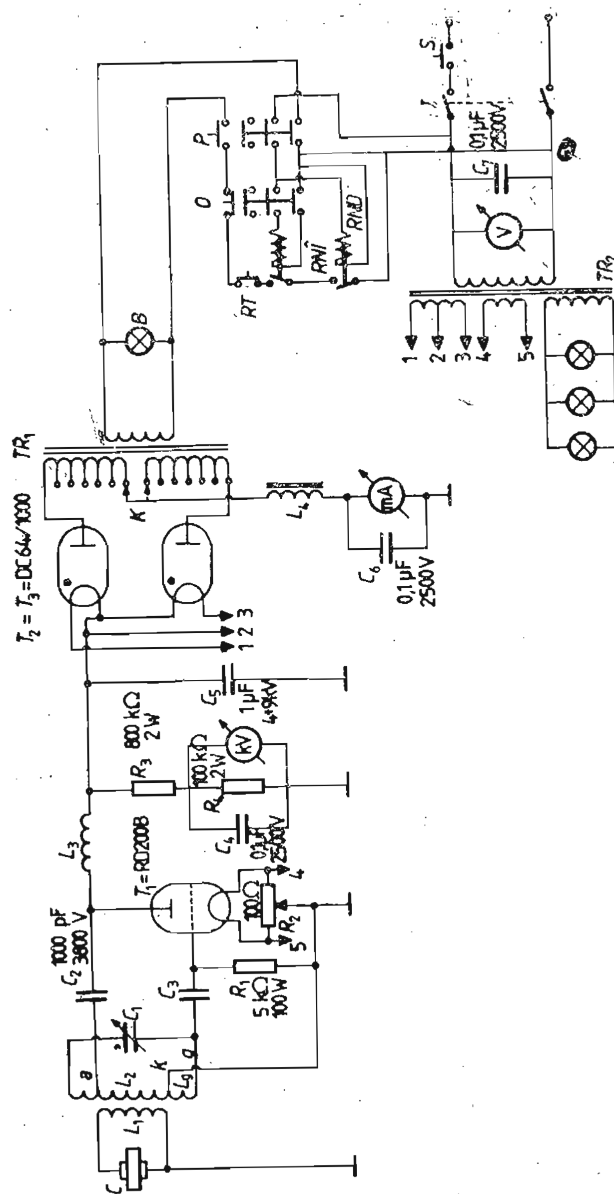


Fig. 1.13. Schema generatorului ultrasonic de tip Tesla cu $P = 250$ W și $\nu = 1$ MHz.

alternative de la grila de comandă și anod, defazare necesară autoexcitării oscilatorului. Mărimea reacției se reglează cu ajutorul oscilatorului prin mutarea punctului k pe diverse spire ale bobinei, după care conductorul se sudează.

Condensatorul C_2 permite trecerea curenților de înaltă frecvență spre circuitul oscilatorului, dar nu permite punerea la masă a sursei anodice. Componenta continuă a curentului anodic trece prin bobina L_3, care are și rol de filtraj împreună cu condensatorul C_5, opunîndu-i o rezistență mică. Pentru curenții de înaltă frecvență, însă, bobina L_3 prezintă o reactanță inductivă importantă și împiedică trecerea lor spre sursa anodică. Negativarea se obține automat, datorită trecerii curenților de grilă prin rezistența R_1.

Tensiunea alternativă de excitație se aplică la grila de comandă a oscilatorului prin intermediul condensatorului C_3; curentul continuu de grilă trece prin rezistența R_1, producînd o cădere de tensiune, care servește ca tensiune de negativare a grilei.

Transformatorul TR_2 asigură tensiunile de alimentare a filamentelor tuburilor electronice, iar cea de-a treia înfășurare alimentează becurile de panou.

Transformatorul TR_1, alimentat în primar cu tensiunea de 220 V, furnizează în secundar o tensiune de $2 \times 2\,000$ V la 0,5 A. Fiecare înfășurare a secundarului are mai multe prize cu ajutorul cărora se reglează tensiunea anodică a oscilatorului și deci și puterea generatorului de ultrasunete. Tensiunea redresată se obține utilizînd două lămpi redresoare cu gaz, într-un montaj bialternanță cu priza comună la masă. Lămpile redresoare se pot înlocui cu diode semiconductoare care să suporte un curent de 0,5—1 A la o tensiune inversă de 2 000—3 000 V, putîndu-se elimina în acest caz consumul de energie pentru alimentarea filamentelor lămpilor redresoare.

Blocul de comandă conține întrerupătorul general I înseriat cu o siguranță S care decuplează întregul circuit atunci cînd părțile mecanice de acces din interiorul generatorului de ultrasunete sînt deschise. Partea de înaltă tensiune se cuplează (decuplează) prin acționarea butoanelor P și respectiv O, prin intermediul celor două relee RND (releu normal deschis) și $RNÎ$ (releu normal închis). Blocul mai conține și o siguranță electromagnetică și o siguranță termică RT.

Cristalul de cuarț de secțiune X, cu diametrul $\varnothing = 50$ mm și grosimea $d = 2{,}9$ mm, este metalizat cu un strat de argint

de 2 µm şi cu o margine de 2 mm nemetalizată, pentru o mai bună izolare (fig. 1.14).

Dispozitivul de prindere, format din inelele M şi N (fig. 1.9), este construit din aluminiu moale şi constituie în acelaşi timp electrozii puşi în legătură cu bornele oscila-

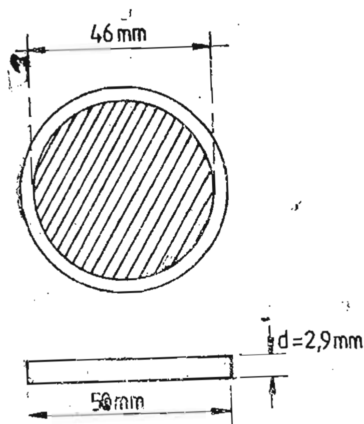


Fig. 1.14. Lamă de cuarţ utilizată la un generator cu frecvenţa de 1 MHz.

torului. Lama arc de oţel (L) realizează atît contactul electric, cît şi presarea electrodului pe cristalul de cuarţ. Corespunde unei presiuni de 20 N/mm^2.

Baia vibratorului — un vas cilindric de alamă, cromat — are un orificiu care cuprinde electrodul de contact (E_1) şi izolatorul D. În interiorul băii este introdusă o ţeavă de cupru în spirală, pusă în legătură cu un circuit de apă din exterior, pentru răcirea băii în timpul funcţionării transductorului.

În baie se introduce de obicei ulei de transformator, un bun izolator pentru tensiunea de peste 5 000 V care apare între electrozii lamei de cuarţ.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Bădărău, M. Grumăzescu, *Ultraacustica fizică şi tehnică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1967.
2. L. Bergmann, *Ultrazvuk i ego primenenie v nauke i tehnike*, Izd. Inostrannoi Literaturî, Moskva, 1956.
3. A. E. Crawford, *Tehnique des ultrasons* (trad. din l. engl.), Dunod, Paris, 1959.

4. I. Făcăoaru, C. Negoiţă, A. Bernath, *Măsurări şi control cu ultrasunete*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1965.
5. T. Toronczy, *Ultrahangok*, Muszaki Könyvkiadó, Budapesta, 1963.
6. I. Gavrilă, S. Zamfira, *Asupra absorbţiei ultrasunetului de frecvenţe înalte în aer*, „Bul. C.I.T.", Braşov, nr. 6, 1981.
7. G. G. Stokes, *An Examination of the Possible Effect of the Radiation of Heat on the Propagation of Sound*, „Phil. Mag." (4), 1, 1851, 305; „Trans. Camb. Phil. Soc.", 81, 1849, 287.
8. G. Kirchhoff, *Über den Einfluss der Wärmeleitung in einem Gase auf die Schallbewegung*, „Pogg Ann. Phys. Lpz.", 134, 1868, 177.
9. R. W. Boyle, F. J. Lehmann, *The Relation between the Thickness of a Partition in a Medium and its Reflection of Sound Waves by the Ultrasonic Method*, „Phys. Rev.", 27, 1926, 518.
10. D. F. Smith, *On the Destructive Mechanical Effects of the Gas Bubbles Literated by the Passage of Intense Sound through a Liquid*, „Phil. Mag.", 19, 1935, 1137, 1147.
11. E. I. Elpiner, *Ultrazvukova liuminescenţia*, „Akusticeskii jurnal", 6, 1, 1960, 3
12. O. Prudhomme, P. Grabar, *De l'action chimiques des ultrasons sur certaines solutions aqueuses*, „J. chim. phys.", 46, 1949, 149, 323.
13. O. Lindström, O. Lamm, *The Chemical Effects Produced by Ultrasonic Waves*, „J. Phys. Coll. Chem.", 55, 1951, 1139.
14. I. Frenkel, *On Electrical Phenomena Associated with Cavitation due Ultrasonic Vibrations in Liquids*, „Acta phys. chim.", USSR, 12, 1940, 317.
15. N. Miller, *Chemical Action of Sound Waves on Aqueous Solution*, „Trans. Farad. Soc.", 46, 1950, 546.
16. L. N. Liebermann, *Absorbtion of Sound in Fresh Water and in the Sea*, „J. Acoust. Soc. Amer.", 20, 1948, 223, 868.
17. R. W. Leonard, *The Attenuation of Ultrasonic Sound Waves in Water*, „J. Acoust. Soc. Amer.", 20, 1948, 224.
18. D. A. Wilson, L. N. Liebermann, *Attenuation of Sound in Water*, „J. Acoust. Soc. Amer.", 19, 1947, 286.
19. Ch. E. Teeter, *Absorbtion of Supersonic Waves in Liquids*, „J. Acoust. Soc. Amer.", 19, 1947, 286.
20. M. Eigen, G. Kurtze, K. Tamm, *Zum Reaktionsmechanismus der Ultraschallabsorbtion in wässerigen Elektrolytlösungen*, „Zs. Elektrochem.", 57, 1953, 103.
21. L. Herforth, H. Winter, *Ultraschall*, Teubner Verlag, Leipzig, 1958.
22. I. G. Mihailov, V. A. Soloviev, I. P. Sîrnikov, *Osnovî molekulearnoi akustiki*, Nauka, Moskva, 1964.
23. F. E. Fox, F. K. Hertzfeld, G. D. Rock, *The Effect of Ultrasonic Waves on the Conductivity of Salt Solution*, „Phys. Rev.", 2, 1946, 70.
24. F. Seidl, *Über die Ausbreitung des Schallwellenfeldes in Flussigkeiten*, „Acta Phys. Austr.", 1, 1948, 155.
25. K. Altenburg, G. Dorr, *Der Einfluss von Ultraschall auf die elektrische Leitfähigkeit von Kupfersulphat und Bleinitratlösungen*, „Zs. Phys. Chem.", 200, 1952, 158.
26. D. Ausländer, E. Constantin, *Despre unele cauze ale modificării conductibilităţii electrice a soluţiilor diluate de electroliţi prin ultrasonare*, „St. Cerc. Fiz.", 5, 1963, 747.

27. S. Tumanski, M. S. Sulman, *Izmenenie elektroprobdnosti vodî v ultrazvukovom pole*, „Kolloidnîi jurn.", 5, 1939, 961.
28. I. Gavrilă, N. Ionaşcu, *Variaţia conductibilităţii electrice la soluţii iradiate cu ultrasunete*, „Bul. Inst. Pol. Bv.", 1965, 297.
29. I. Gavrilă, N. Ionaşcu, *Modificarea conductibilităţii electrice a soluţiilor de $ZnSO_4$ sub acţiunea ultrasunetelor*, „Rev. Fiz. Chim.", seria A, 5, 1967, 181.
30. K. Tamm, *Schallabsorbtion und dispersion in wässerigen Elektrolytlösungen*, în *Handbuch der Physik, Akustik*, I, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961.
31. M. Haisinsky, R. Klein, *Recherches sur le sonolyse de l'eau et des solution aqueuses*, „J. Chem. Phys.", tom 65, 1968, 326.
32. V. Mihu, I. Gavrilă, C. Costea, *Modificarea unor proprietăţi fizice şi chimice ale soluţiilor de sulfat de cupru sub acţiunea cîmpului ultrasonic*, „Bul. Inst. Pol. Bv.", vol. XI, seria B, 1969, 27.
33. A. Weissler, *Some sonochemical Reaction Fields*, „TASA", 32, 1960, 283.
34. * * * *Ultraschalldokumentation, Laboratorium für Ultraschall*, în *Rhein. Westf. Techn. Hochschule Aachen*, 1967.
35. V. Tromberg, *À Propos de la dosimetrie des champs ultrasonores*, „J. Radiol. et Electrol.", 32, 1951, 362.
36. I. E. Elpiner, *Undele ultrasonore şi unele probleme ale biologiei contemporane* (în l. rusă), „Izv. Akad. Nauk SSSR" biologhiceskaia seria, nr. 3, 1961, 10.
37. H. R. Bickford, S. R. Duff, *Die Ultraschall-Wirkung auf Temperatur und Blutzufluss im menschlichen Skelettmuskel*, „Circulation Res.", 1, 1953, 534.
38. W. J. Gersten, *Temperature rise of Various Tissues in the Dog on Exposure to Ultrasound at Different Frequencies*, „Arch. Phys. Med. Rehabilit.", 40, 1959, 187.
39. I. Gavrilă, I. Damian, E. Negruţiu, *Influenţa ultrasunetelor asupra seminţelor de molid*, „Bul. Univ. Bv.", seria C, vol. XXII, 1980, 187.
40. S. Stoicescu, C. Toma, P. Tone, *Modificări provocate de acţiunea ultrasunetelor la nivelul tegumentelor, măduvii osoase, sîngelui periferic şi gonadelor*, în *Probleme actuale de igienă şi epidemiologie în ocrotirea sănătăţii*, Societatea de Ştiinţe Medicale Bucureşti, 25 iulie 1969.
41. Kh. Woerler, *Der Ultraschall in der Medizin. Beiträge zur Frage der Kontraindikationen, Nebenwirkungen und Schädigungsmöglichkeiten in der Ultraschallterapie*, Hirzel Verlag, 1952.
42. P. Siegfried, *Ultraschallwellen – ihre Wirkung auf den Menschen und Schutzmassnahmen*, „Maschinenmarkt", 10, 1973, 141.
43. I. Gavrilă, S. Zamfira, *Asupra absorbţiei în aer a ultrasunetelor de frecvenţe înalte*, comunicare la Sesiunea Comisiei de Acustică a Academiei R. S. România, Bucureşti, 1981.
44. C. Ursoniu, C. Dumitrescu, *Poluarea sonoră şi consecinţele ei*, Ed. Facla, Timişoara, 1976.
45. A. J. Moerimer ş.a., *The Effects of Ultrasound on the Mechanical Properties of Rat Cardiac Muscle*, „Ultrasonics", 16, 4, 1978, 179.
46. E. Graham ş.a., *Cavitational bioeffects at 1,5 MHz*, „Ultrasonics", 18, 1980, 224.
47. A. Soren, *Nature and Biophysical Effects of Ultrasound*, „J. Occud. Med.", 7, 1965, 375.

48. W. J. Wilson, C. J. Curtis, *The Biological Effects of Ultrasound*, „Brown Univ. Providence R. I. Final Rept.", nr. 1, 1963, 11.
49. E. D. Hughes, L. W. Byborg, *Cell Disruption by Ultrasound*, „Science", 138, 1962, 108.
50. I. F. Fry, W. H. Ades, I. W. Fry, *Production of Reversible change in the Nervosus System by Ultrasound*, „Science", 127, 1958, 3289.
51. V. A. Krasilnikov, *Unde sonore* (trad. din l. rusă), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1957.
52. E. B. Noltingk, *Ultrasonic Generators for High Powers*, „J. Brit. Inst. Rad. Eng.", 11, 1951, 11.
53. E. Skudrzyk, *Der Bau von Ultraschallgeneratoren*, „Elektrotechn. u. Maschinenbau", 68, 173, 1951, 202.
54. W. Schaaffs, *Molekularakustik*, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1963.
55. P. D. Edmonds, *Methods of Experimental Physics*, vol. 19, Academic Press, 1981.

Capitolul 2
PILE ELECTRICE

§ 2.1. Stratul dublu electric

2.1.1. Potențialul de electrod

După teoria lui Nernst, un metal, introdus în apă sau în soluția sării sale, manifestă o tensiune de dizolvare P caracterizată prin tendința de a trimite ioni în apă sau în soluția care-l înconjoară (fig. 2.1). Ionii pozitivi, după părăsirea metalului, încarcă lichidul cu sarcini pozitive, în timp ce electrodul de metal rămîne cu un surplus de electroni, încărcîndu-se negativ. Între aceste sarcini de semn contrar se exercită forțe coulombiene F de atracție, care formează, de fiecare parte a suprafeței de contact metal-soluție, un strat dublu electric, comparabil cu un condensator plan de dimensiuni moleculare.

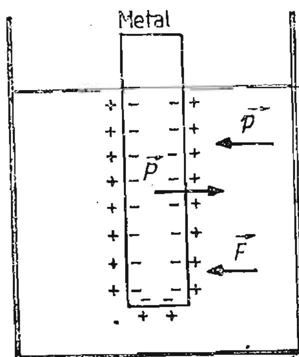


Fig. 2.1. Formarea stratului dublu electric.

Presiunea osmotică p se opune trecerii ionilor de pe metal în soluție. În consecință, tendinței metalului de a trimite ioni în soluție i se opun forțe care se datoresc stratului dublu electric și presiunii osmotice, după cum urmează:

a) Dacă tensiunea de dizolvare $\vec{P}$ a metalului este egală cu presiunea osmotică $\vec{p}$ a ionilor deja dizolvați, ceea ce anulează practic efectul, atunci electrodul M nu se va încărca electric, deoarece, dacă metalul trimite un număr de ioni în soluție, sub acțiunea presiunii osmotice un număr egal de ioni din soluție trec înapoi pe metal și se anulează:

$$\vec{P} = \vec{p}. \tag{2.1}$$

b) Dacă tensiunea de dizolvare este superioară presiunii osmotice inițiale ($P > p$), atunci ionii de metal trec în soluție, iar metalul se încarcă negativ și soluția pozitiv. Datorită forțelor coulombiene și creșterii presiunii osmotice se va stabili un echilibru:

$$\vec{P} = \vec{F}/S + \vec{p}. \tag{2.2}$$

Evident, la un moment dat, trecerea ionilor de metal în soluție se oprește. Starea de echilibru corespunde atunci unei anumite densități de sarcină electrică în stratul dublu și unui potențial, caracteristic metalului respectiv, numit potențial de electrod. Acest echilibru este însă un echilibru dinamic, adică relația (2.2) ne indică în același timp că numărul ionilor care trec de pe metal în soluție este egal cu numărul de ioni care trec din soluție pe metal. O asemenea situație o întîlnim, de exemplu, la electrodul de zinc introdus în soluție de sulfat de zinc.

c) Dacă tensiunea de dizolvare a metalului este mai mică decît presiunea osmotică a ionilor formați ($P < p$), ca, de exemplu, în cazul unui electrod de cupru introdus într-o soluție de sulfat de cupru, ioni din soluție se vor depune pe electrod, încărcîndu-l pozitiv. Din soluție vor fi atrași spre electrod ioni negativi, formîndu-se astfel un strat dublu electric cu orientarea în sens invers față de cazul anterior.

La echilibru se poate scrie relația

$$\vec{P} + \vec{F}/S = \vec{p}. \tag{2.3}$$

În primă aproximație stratul dublu electric poate fi asimilat cu un condensator plan a cărui capacitate este dată de relația

$$C = \frac{d\sigma_s}{d\varphi}, \tag{2.4}$$

σ_s fiind densitatea superficială de sarcină, iar $d\varphi$ diferența de potențial.

După teoria modernă a stratului dublu [2], procesul de formare are un caracter de difuzie spre interiorul soluţiei mărginită de electrodul metalic.

Gouy şi Chapman, iar mai tîrziu Stern, formulează un model mai complet, considerînd stratul dublu electric format

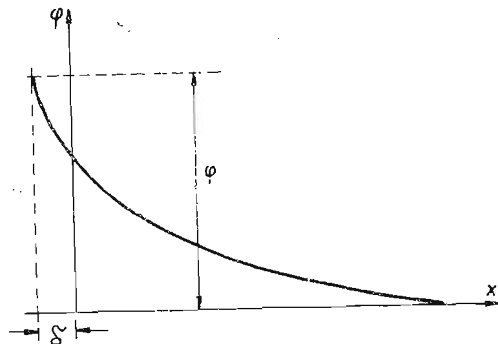


Fig. 2.2. Variaţia potenţialului stratului dublu cu distanţa x [2].

dintr-o parte fixă, conţinînd ionii cei mai apropiaţi, şi alta difuză, conţinînd restul sarcinilor care alcătuiesc stratul dublu dinspre soluţie (fig. 2.2).

Expresia potenţialului stratului dublu în funcţie de distanţa pînă la suprafaţa electrodului se deduce din teoria Debye-Hückel a interacţiunilor ionilor din soluţie [2] şi se exprimă [3] în funcţie de distanţa x prin relaţia

$$\varphi = \frac{4\pi\sigma_s}{\varepsilon\chi}\, e^{-\chi_x}, \tag{2.5}$$

unde

$$\chi^2 = \frac{4\pi l^2}{\varepsilon RT} \cdot \frac{N}{1\,000} \cdot \sum c_i z_i, \tag{2.5'}$$

ε fiind permitivitatea mediului, $N/1\,000$ numărul de particule din unitatea de volum, R constanta gazelor perfecte, T temperatura absolută, c concentraţia soluţiei, iar z valenţa.

Potenţialul de electrod se poate exprima şi în funcţie de tensiunea de dizolvare P şi de presiunea osmotică p. Considerînd că tendinţa metalului de a trimite ioni în soluţie este mai puternică decît presiunea osmotică ($P > p$), lucrul mecanic efectuat contra diferenţei de potenţial a stratului electric pentru a trece în soluţie un echivalent-gram de ioni este

$$A_e = zF\varphi, \tag{2.6}$$

unde $F = 96\,500$ C, iar φ potenţialul de electrod.

Considerînd procesul reversibil, se poate presupune că energia liberă poate realiza trecerea integrală a ionilor din soluţie pe electrod (în cazul cînd această reîntoarcere pe electrod se face fără pierderi).

Dacă în soluţie trece un număr mic de ioni, în volumul V se produce o variaţie elementară dp de presiune, astfel încît se poate scrie

$$dA_p = V dp. \tag{2.7}$$

Cum legile gazelor perfecte se pot aplica în starea osmotică,

$$pV = RT, \tag{2.8}$$

din relaţiile (2.7) şi (2.8) rezultă că lucrul mecanic A_p, datorat osmozei, necesar pentru depunerea unui echivalent-gram de ioni pe electrod, este dat de relaţia

$$A_p = RT\int_p^P \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{P}{p}. \tag{2.9}$$

Din egalitatea celor două lucruri mecanice, $A_e = A_p$, rezultă în final expresia potenţialului de electrod pentru cazul $P > p$:

$$\varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{p}. \tag{2.10}$$

Deoarece presiunea osmotică este proporţională cu concentraţia soluţiei ($p = kc$), relaţia (2.10) se mai poate scrie

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln c, \tag{2.11}$$

unde

$$\varphi_0 = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{k}.$$

În tabelul 2.1 sînt prezentate potențialele normale de electrod, ale unor metale, la temperatura de 25°C și la presiune atmosferică normală, calculate din relația

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0{,}058}{z} \log c \quad (\text{pentru } c = 1,\ \varphi = \varphi_0).$$

Un metal electronegativ este, de exemplu, zincul. Dacă introducem un electrod de zinc într-o soluție de $ZnSO_4$, zincul va ceda ioni în soluție. Potențialul de electrod va avea valoarea dată de expresia

$$\varphi_{Zn} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}}, \tag{2.12}$$

sau

$$\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}]. \tag{2.12'}$$

Tabelul 2.1

Metalul	Electrodul	φ [V]
Litiu	Li/Li^+	−2,595
Potasiu	K/K^+	−2,924
Zinc	Zn/Zn^{2+}	−0,760
Fier (feros)	Fe/Fe^{2+}	−0,440
Fier (feric)	Fe/Fe^{3+}	−0,040
Cadmiu	Cd/Cd^{2+}	−0,402
Nichel	Ni/Ni^{2+}	−0,240
Plumb	Pb/Pb^{2+}	−0,120
Cupru (cupric)	Cu/Cu^{2+}	+0,347
Cupru (cupros)	Cu/Cu^+	+0,520
Cobalt	Co/Co^{3+}	+0,420
Argint	Ag/Ag^+	+0,800
Aur	Au/Au^+	+1,500

Dacă introducem în soluție de electrolit un electrod electropozitiv, adică un electrod dintr-un metal a cărui tensiune de dizolvare este mai mică decît presiunea osmotică, atunci pe electrod se depun ioni din soluție, încărcîndu-l pozitiv. Potențialul de electrod va avea în acest caz forma

$$\varphi' = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p}{P}, \tag{2.13}$$

sau

$$\varphi' = \varphi_0' + \frac{RT}{zF} \ln c'. \tag{2.14}$$

Dacă introducem, de exemplu, un electrod de cupru într-o soluție de sulfat cupric, atunci

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{Cu}}{P_{Cu}} \tag{2.15}$$

sau

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln [Cu^{2+}]. \tag{2.15'}$$

Prin $[Zn^{2+}]$ și $[Cu^{2+}]$ se înțeleg concentrațiile, a ionilor de zinc și, respectiv, a ionilor de cupru în soluțiile corespunzătoare.

2.1.2. Potențialul de difuzie

Potențialele de difuzie se formează la interfața dintre două soluții de concentrații diferite ale aceluiași electrolit și se datoresc mobilităților diferite ale ionilor de semne contrare, adică diferenței dintre viteza u a ionilor pozitivi și viteza v a ionilor negativi ($v \neq u$).

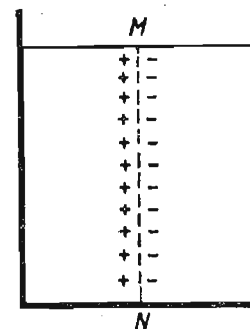


Fig. 2.3. Frontul de difuzie la suprafața de contact MN a două soluții diferite.

Considerînd suprafața de contact dintre două soluții de concentrații diferite și frontul de difuzie la suprafața de contact MN (fig. 2.3), acesta este format din ionii de un anumit semn cu o mobilitate mai mare.

Dacă se consideră $z_+ = z_-$, potențialul de difuzie este

$$\varphi_d = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{v - u}{v + u} \ln \frac{a_1}{a_2}, \tag{2.16}$$

a_1 și a_2 fiind activitățile ionilor de semne diferite.

2.1.3. Măsurarea potențialului de electrod

Potențialul de electrod nu se poate calcula, deoarece nu se cunosc încă cu precizie valorile potențialelor chimice standard și activitățile ionilor în funcție de temperatură, compoziție etc. Dacă electrodul de cercetat se asociază cu un electrod cu potențial cunoscut, prin intermediul contactelor celor doi electroliți realizîndu-se astfel o pilă electrică, t.e.m. a acesteia se poate determina experimental. Potențialul de electrod rezultă scăzînd din valoarea t.e.m. a pilei potențialul electrodului cunoscut [6].

O astfel de măsurare poate fi realizată prin circuitul alcătuit după metoda opoziției (fig. 2.4). Ca electrod de referință se poate folosi electrodul de calomel. Legătura cu celula C, în care se află electrodul metalic A al cărui potențial trebuie determinat, se face printr-un sifon electrolitic S, umplut cu o soluție de KCl. Se obține astfel o pilă electrică formată din electrodul metalic A și din electrodul de calomel K. Potențiometrul P_2 se etalonează cu ajutorul unei pile Weston.

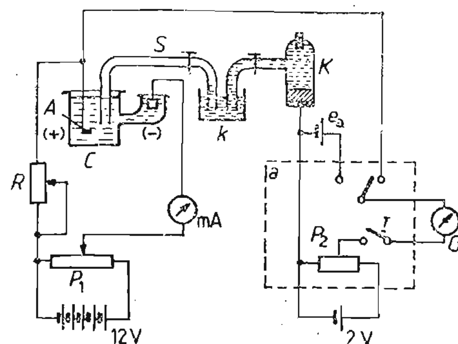


Fig. 2.4. Determinarea potențialului de electrod.

Se recomandă un galvanometru cu rezistența interioară $R_i = 20\ \Omega$ și rezistența de protecție $R = 90\ \Omega$. Cu ajutorul circuitului din figura 2.4 se pot realiza determinări ale potențialului de electrod atît în condiții obișnuite cît și în condiții de ultrasonare [24].

§ 2.2. Caracteristici ale generatoarelor chimice de curent electric

2.2.1. Caracterul general al celulelor galvanice

Generatoarele chimice de curent electric sînt alcătuite din sisteme de celule galvanice cu electrozi de diferite tipuri, care au capacitatea să transforme energia chimică, înmagazinată în ele, în energie electrică.

Lanțul electrochimic al unei celule galvanice este de forma

$$(+)\mathrm{Me}\,|\,\text{soluție de electrolit}\,|\,\mathrm{Me}(-), \tag{2.17}$$

iar tensiunea electromotoare este egală cu suma algebrică a potențialelor de electrod stabilite în relațiile (2.10), (2.14) și (2.16).

T.e.m. este egală cu diferența valorilor potențialelor de electrod

$$E = \varphi - \varphi'. \tag{2.18}$$

Problema transformării energiei chimice în energie electrică are la bază legile lui Faraday și termodinamica sistemelor electrochimice. Trebuie să se țină seama însă că aplicarea legilor fundamentale de transformare la sistemele termodinamice implică condiția de reversibilitate, care se îndeplinește foarte rar în acest domeniu.

Tensiunea electromotoare este o măsură a lucrului mecanic reversibil și este în strînsă legătură cu căldura de reacție a procesului producător de curent.

Avînd în vedere relația Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{2.19}$$

putem exprima căldura de reacție ΔH sub forma

$$\Delta H = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E, \tag{2.20}$$

unde E este t.e.m. a celulei galvanice, F numărul lui Faraday, z valența, p presiunea (constantă), iar T temperatura celulei (în kelvini).

Variația ΔS a entropiei interne a sistemului este legată de t.e.m. și de temperatură prin relația

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \tag{2.21}$$

Prin cunoaşterea entalpiei ΔH de reacţie şi a variaţiei entropiei interne se poate calcula t.e.m. a celulei galvanice respective. Ştiind că afinitatea chimică este

$$\Delta G = -zFE, \tag{2.22}$$

se poate scrie relaţia Gibbs-Helmholtz:

$$E = \frac{\Delta H}{Fz} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p . \tag{2.23}$$

Într-o pilă galvanică reversibilă t.e.m. este legată de afinităţile chimice anodică şi catodică. Pentru o reacţie reversibilă oarecare afinitatea chimică este

$$\Delta G = RT\,\frac{\Delta(r \ln a)}{\ln k}, \tag{2.24}$$

unde k este constanta termodinamică de echilibru, iar a activitatea reactanţilor în cazul [4, 7]:

$$\Delta(r \ln a) = \sum r_B \ln a_B - \sum r_A \ln a_A .$$

Expresia t.e.m. se va scrie

$$E = \frac{RT}{zF} \ln k - \Delta(r \ln a), \tag{2.25}$$

sau

$$E = \frac{RT}{zF} \ln k - \Delta\left(r \ln \frac{c'}{c''}\right). \tag{2.25'}$$

T.e.m. a pilei galvanice depinde atît de natura procesului chimic, cît şi de activitate, respectiv de concentraţia reactanţilor.

2.2.2. Transportul de substanţă şi de sarcină în celula galvanică

Procesele generatoare de curent, care au loc în celulele galvanice, se studiază atît din punctul de vedere al proceselor de oxidoreducere, desfăşurate în timpul debitării pilei, cît şi din punctul de vedere al elucidării cauzelor care duc la generarea curentului electric.

Cercetările efectuate în această direcţie scot în evidenţă că curentul total debitat printr-un electrod depinde de activitatea electrochimică, iar curentul limită depinde numai de concentraţia în soluţie a speciei electroactive. După Levich [8] transportul fiecărei specii în soluţie rezultă din trei mecanisme principale: convecţie, difuzie şi migrare, reprezentînd forţele de antrenare, forţele osmotice şi forţele electrice.

Ecuaţia generală a transportului de substanţă în celula galvanică rezultă din principiul de conservare, scris pentru fiecare specie. Acest principiu se poate exprima prin ecuaţia

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{v} \cdot c_i) = 0, \tag{2.26}$$

unde c_i este concentraţia speciei i, iar $\vec{v}$ viteza globală de deplasare a speciei i; aceasta poate fi compusă (vectorial) din viteza de difuzie $\vec{v}_d$, viteza de convecţie $\vec{v}_c$ şi viteza $\vec{v}_m$ corespunzătoare mobilităţii ionilor speciei care participă la producerea curentului electric:

$$\vec{v} = \vec{v}_d + \vec{v}_c + \vec{v}_m, \tag{2.27}$$

unde

$$\vec{v} = -\frac{D_i}{c_i}\,\overrightarrow{\text{grad}}\; c_i, \tag{2.28}$$

iar

$$\vec{v}_m = u_i\,\overrightarrow{\text{grad}}\; V; \tag{2.29}$$

aici u_i este mobilitatea ionilor, D_i coeficientul de difuzie, iar V potenţialul electric.

Ecuaţia generală de transport pentru fiecare specie din soluţie, în regim tranzitoriu, este:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i - \vec{v}_c\,\overrightarrow{\text{grad}}\; c_i + u_i \operatorname{div}(c_i\,\overrightarrow{\text{grad}}\; V), \tag{2.30}$$

iar în regim staţionar:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0, \tag{2.31}$$

ceea ce se mai poate scrie şi sub forma

$$D_i \Delta c_i - \vec{v}_e\,\overrightarrow{\text{grad}}\, c_i + u_i \operatorname{div}(c_i\,\overrightarrow{\text{grad}}\; V) = 0, \tag{2.31'}$$

unde $\vec{v}_e$ este un cîmp vectorial de viteze, identic la toate speciile considerate în flux conservativ, deci

$$\operatorname{div} \vec{v}_e = 0. \tag{2.32}$$

Să considerăm că Σ_d este suprafața geometrică ce limitează un volum din exteriorul electrozilor, omogen în concentrație. Densitatea de curent transportată prin acest volum se calculează cu legea lui Ohm:

$$\vec{i}_m = -\gamma \text{ grad } V, \tag{2.33}$$

unde $\gamma = \Sigma f(z_i, c_i, F, u_i) = \text{const.}$ este conductibilitatea electrică.

La celulele galvanice de dimensiuni mari curentul total se poate calcula cu ajutorul ecuației lui Laplace

$$\Delta V = 0, \tag{2.34}$$

adică

$$(i_n)_e = -\frac{dV_e}{dn}, \tag{2.35}$$

unde

$$f(E) = U(v_e). \tag{2.36}$$

Aceasta creează posibilitatea utilizării de soluții specifice pentru anumite cazuri date.

2.2.3. Caracteristici ale pilelor electrice

Din punctul de vedere al mecanismului elementar factorii fizico-chimici din reacțiile de oxidoreducere sînt esențiali în procesul de producere a curentului electric. Pentru realizarea debitării optime este însă necesar să se țină seama și de alți factori, proprii unei pile galvanice, care influențează procesul de producere a curentului electric.

O pilă electrică trebuie să debiteze o cantitate de electricitate într-un timp dat și pentru o anumită valoare limită a diferenței de potențial de la cei doi electrozi (de la borne). Cantitatea de electricitate furnizată exprimă capacitatea de debitare * a pilei electrice și se poate scrie sub forma

$$C = \int_0^t I(t)\, dt, \tag{2.37}$$

unde $I = I(t)$ este intensitatea curentului debitat de pilă în intervalul de timp de la zero la t. Timpul t se stabilește în funcție de diferența de potențial de la borne.

* Termenul *capacitate de debitare* este folosit cu predilecție în tehnică, deși — după cum am precizat — reprezintă de fapt *cantitatea de electricitate înmagazinată*, de o pilă sau de un acumulator, și debitată la descărcare (utilizare).

Expresia analitică a funcției $I = I(t)$ încă nu s-a putut stabili, însă t.e.m. este dată în fiecare moment de relația $E = \varphi_+ - \varphi_-$, adică de diferența dintre tensiunile de reacție de la catod și anod, la momentul considerat.

Diferența de potențial $U(t)$ de la bornele pilei la momentul t se scrie sub forma

$$U(t) = E(t) - I(t)r(t), \tag{2.38}$$

unde $E(t)$ este t.e.m. a pilei, $r(t)$ rezistența internă a pilei la momentul t, exprimată prin relația

$$r(t) = r_c(t) + r_p(t). \tag{2.39}$$

Rezistența de concentrație r_c se datorește polarizării de concentrație. Ea mărește rezistența internă, deoarece, cu creșterea timpului de debitare a pilei electrice, concentrația soluției de electrolit din apropierea electrozilor descrește. Rezistența de polarizare r_p apare în urma polarizării electrozilor, datorită apariției unei t.e.m. de polarizare care se opune t.e.m. a pilei. În felul acesta rezistența internă crește cu creșterea rezistenței de polarizare $r_p = r_p(I)$.

Densitatea de curent, i, joacă un rol important la descărcarea pilei galvanice: o densitate mare de curent provoacă o creștere a polarizării electrodului, care, la limită, poate duce la pasivizarea acestuia, pasivizare în timpul căreia încetează oxidarea metalului și are loc o degajare de O_2 la electrod. De aceea, la pilele care necesită densități mari de curent la descărcare, se urmărește construirea unor electrozi cu suprafețe active mari care se pot realiza prin dublarea sau chiar triplarea electrozilor într-un anumit volum. Aceasta implică riscul unor scurtcircuitări, care micșorează capacitatea de debitare a pilei. O metodă modernă de mărire a suprafeței active a electrozilor, eficientă și fără riscuri, o constituie ultrasonarea electroliților respectiv a generatoarelor chimice de curent electric. Prin aceasta, datorită creșterii numărului de ioni și radicali liberi în soluție (§ 2.6), crește suprafața activă a electrozilor.

Energia de debitare se exprimă prin relația

$$W = \int_0^t U(t)\, I(t)\, dt. \tag{2.40}$$

Capacitatea specifică c_s reprezintă raportul dintre capacitatea de debitare C și masa totală m a generatorului:

$$c_s = \frac{C}{m} \quad \text{și} \quad w_s = \frac{W}{m}, \tag{2.41}$$

w_s find energia specifică a generatorului.

Un generator chimic de curent electric se poate caracteriza și prin funcțiile $U = U(t)$, $I = I(t)$ și $U = U(I)$ reprezentate grafic (fig. 2.5, 2.6, 2.7) [8—12]. Generatoarele au o funcționare mai bună cînd valorile parametrilor corespund porțiunilor din grafice în care panta este mai lină.

Caracteristicile de descărcare se utilizează frecvent pentru comparații, ca și pentru determinarea unor parametri. De exemplu, cu ajutorul funcției $U = U(I)$ se poate determina practic rezistența totală a circuitului, respectiv rezistența internă a pilei electrice care debitează curent, folosind relația

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I}. \tag{2.42}$$

Pentru determinarea cu precizie a rezistenței interne se utilizează metode rapide de măsurare. Prin metode moderne s-a reușit efectuarea unei măsurători în cîteva nonosecunde.

2.2.4. Determinarea rezistenței interne

Rezistența unei pile electrice se poate determina comparînd celula galvanică cu un circuit echivalent de genul celui din figura 2.5a, unde C este capacitatea stratului dublu electric ce apare la electrozii pilei, r_p rezistența introdusă în circuit datorită polarizării electrozilor, iar R_0 rezistența ohmică a celulei; η este supratensiunea care apare datorită polarizării electrozilor. Măsurările experimentale se pot efectua cu ajutorul unui montaj ca acela din figura 2.5b.

În cazul metodei impulsului galvanostatic expresia impedanței este [11]:

$$Z = R_0 + R_p\left[1 - \exp\left(\frac{t}{r_p C}\right)\right], \tag{2.43}$$

ecuația variației supratensiunii care apare la electrozi fiind

$$\eta = RI\left[1 - \exp\left(\frac{t'}{r_p C}\right)\right], \tag{2.44}$$

unde t este timpul de măsurare, care variază de la zero la $1/2\nu$. Pentru cazul cînd $t = 1/2\nu$ (dacă frecvența ν are valoare mare), din relația (2.39) se obține valoarea totală a impedanței, în timp ce pentru $t = 0$ se obține valoarea rezistenței ohmice.

În practică măsurările se efectuează conform schemei bloc din figura 2.5b. În figura 2.6 este prezentată variația

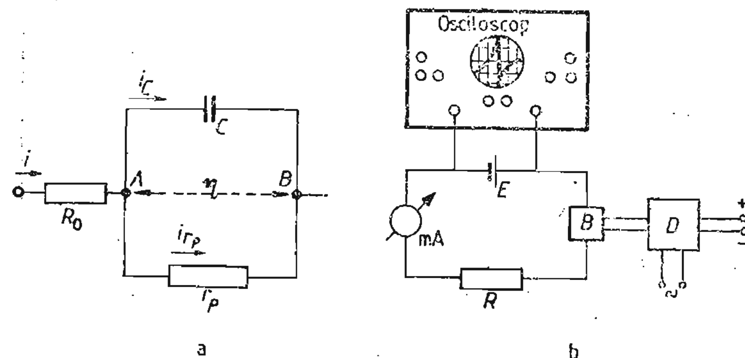


Fig. 2.5. Măsurarea rezistenței interne a unei pile electrice: a) circuitul echivalent; b) schema bloc a circuitului de măsurare a impedanței Z, unde E este celula Leclanché, D mecanismul de alimentare a releului B, iar R rezistența de sarcină [11].

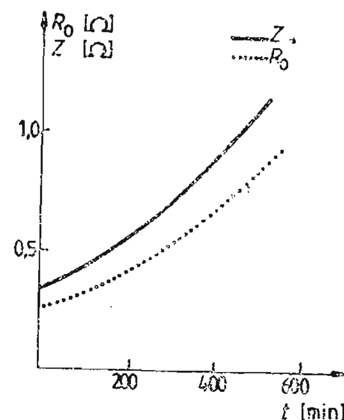


Fig. 2.6. Variația rezistenței interne a elementului Leclanché, R_0, și a impedanței Z [12].

rezistenței interne a unei pile Leclanché în funcție de durata de descărcare [12].

Utilizînd ecuația caracteristică a pilei electrice (2.38), se poate trasa graficul din figura 2.7a. Valorile tensiunii U și intensității I se determină experimental cu ajutorul circuitului din figura 2.7b, unde G este pila electrică, iar G' un generator auxiliar de curent continuu.

Porţiunea a de pe grafic se obţine cînd funcţionează numai sursa G', debitînd un curent doar ceva mai mare decît cel de la sursa G; porţiunea b corespunde cazului în care funcţionează numai sursa G, iar porţiunea c cazului cînd funcţionează ambele surse de curent [10].

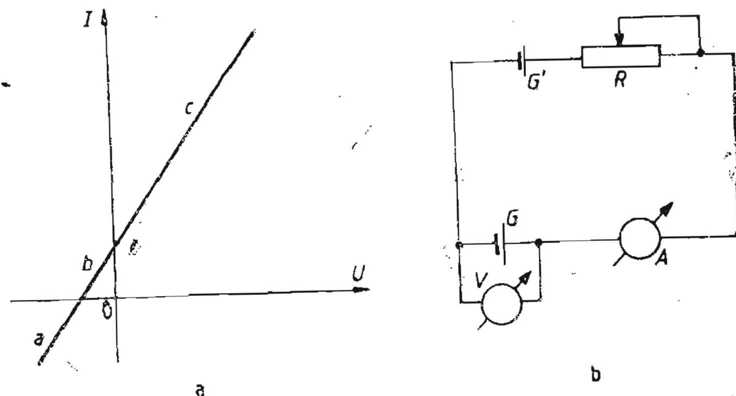


Fig. 2.7. Ridicarea caracteristicilor unei pile electrice: a) variaţia funcţiei $I = I(U)$; b) schema dispozitivului utilizat [10].

Capacitatea de debitare a pilei electrice se poate exprima în general prin relaţia:

$$C = \int_0^t \frac{E(t) - I(t)\,[r_e(t) + r_p(I, t)]}{R_e}\, dt, \qquad (2.45)$$

unde $R_e = \text{const}$ este rezistenţa circuitului exterior.

În tehnică se urmăreşte obţinerea unor pile galvanice de capacitate maximă. În acest scop, faţă de atenţia care se acordă micşorării rezistenţelor r_e şi r_p, trebuie să se ţină seama şi de factorii geometrici ai pilei electrice. Astfel, pentru a obţine o capacitate maximă se pune condiţia [8]

$$\delta C = 0, \qquad (2.46)$$

de unde

$$\delta^2 C < 0. \qquad (2.46')$$

Pentru realizarea condiţiilor necesare, trebuie să se aplice o variaţie δx_i pentru fiecare variabilă geometrică x_i. În acest caz se obţine

$$\delta C = \int \frac{\dfrac{\partial E_i}{\partial x_i}\,\delta x_i - \dfrac{\partial (I r_i)}{\partial x_i}\,\delta x_i}{R_t}\, dt, \qquad (2.47)$$

R_t fiind rezistenţa totală a circuitului de debitare al pilei, care poate sau nu să depindă de t, dar depinde de intensitatea I a curentului de descărcare. Pentru o intensitate de descărcare constantă, rezistenţa totală a circuitului poate fi o mărime variabilă, după cum rezultă din relaţia (2.39). Rezistenţa R_t, care însumează rezistenţa circuitului exterior şi cea a circuitului interior, $R_t = R + r(t)$, nu depinde însă de variabilele interne x_i ale celulei. Prin urmare, din condiţiile (2.46) şi (2.46') se obţin relaţiile

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_i} - \frac{\partial (I r_i)}{\partial x_i} = 0 \qquad (2.48)$$

şi

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_i} - \frac{\partial I}{\partial x_i} r_i - \frac{\partial r_i}{\partial x_i} I = 0. \qquad (2.49)$$

Din aceste relaţii rezultă că, pe lîngă variabilele legate de procesele de reacţie de la electrozi, capacitatea de debitare a unei pile electrice depinde şi de anumite condiţii constructive, ceea ce delimitează factorii geometrici optimi ai acesteia.

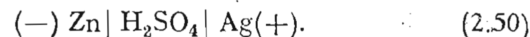
Aplicarea calculelor stabilite de Brénet permit alegerea soluţiei optime privind tipul de generator de curent continuu, care să funcţioneze în anumite condiţii date.

Cunoscînd caracteristicile pilelor galvanice se pot stabili metode şi procedee de îmbunătăţire a lor. Se stabileşte tipul cel mai potrivit de oxid pentru polul pozitiv al celulei, în vederea micşorării polarizării. Fizicianul român acad. Th. V. Ionescu a reuşit (încă din 1923) să modifice t.e.m. a unor pile electrice prin introducerea în electrolit a unor substanţe active. Utilizarea unor amestecuri în electrolit sau modificarea electrozilor prin acoperirea cu straturi de substanţe active [8—10] sînt preocupări care au contribuit la îmbunătăţirea caracteristicilor generatoarelor chimice de curent electric şi în condiţii cînd parametrii geometrici rămîn constanţi.

§ 2.3. Pile electrice primare

2.3.1. Pila Leclanché

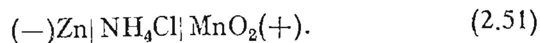
Pilele primare se caracterizează prin faptul că după epuizarea substanţei active nu mai pot funcţiona fără înlocuirea acesteia. O pilă ireversibilă este pila Volta, cu lanţul electrochimic [4]:



$$(-)\ Zn\,|\,H_2SO_4\,|\,Ag(+). \qquad (2.50)$$

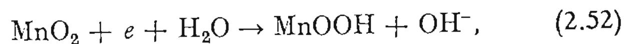
În timpul funcționării pilei, de pe electrod trec ioni de zinc în soluție, iar pe electrodul de argint se neutralizează ionii de hidrogen. T.e.m. a acestor pile scade rapid în timpul funcționării, din cauza polarizării puternice care apare la electrodul de argint. La întreruperea circuitului de debitare, polarizarea dispare treptat, iar t.e.m. revine încet la valoarea inițială. Introducerea unei substanțe oxidante în jurul electrodului pozitiv duce la o depolarizare mai rapidă.

George Leclanché a inventat (1867) pila care-i poartă numele, folosind lanțul electrochimic

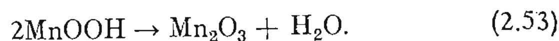


$$(-)Zn|NH_4Cl|MnO_2(+). \qquad (2.51)$$

În timpul debitării curentului, ionii de Zn^{2+} trec de pe electrodul de zinc în soluție, iar la electrodul pozitiv ionii de hidrogen se consumă conform reacțiilor

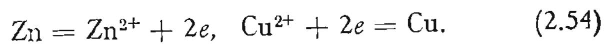


$$MnO_2 + e + H_2O \rightarrow MnOOH + OH^-, \qquad (2.52)$$



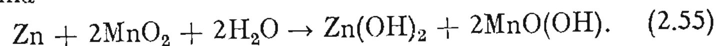
$$2MnOOH \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O. \qquad (2.53)$$

La electrodul de zinc și de cupru au loc reacțiile



$$Zn = Zn^{2+} + 2e, \quad Cu^{2+} + 2e = Cu. \qquad (2.54)$$

Reacția producătoare de curent în pilă se desfășoară sub forma



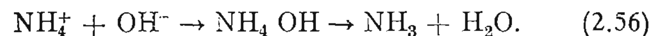
$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2MnO(OH). \qquad (2.55)$$

Deși pilele electrice cu bioxid de mangan se utilizează în practică de mult timp, mecanismul generării curentului în ele nu este încă elucidat complet, în special procesele chimice care se desfășoară la electrodul pozitiv.

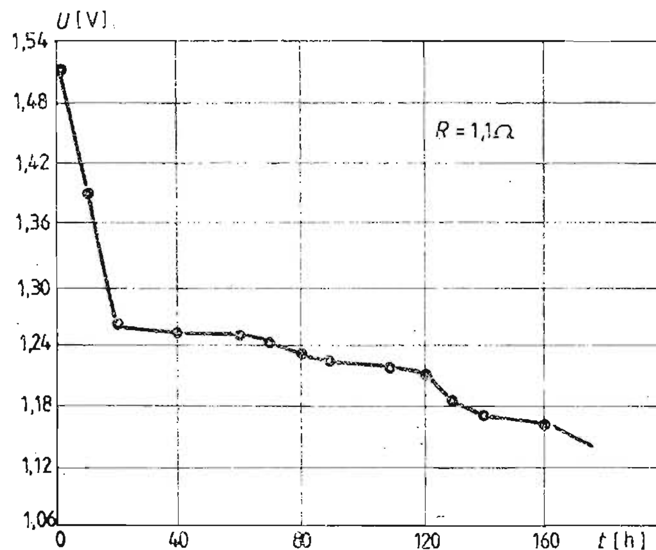
T.e.m. a pilei Leclanché este de 1,5 V, iar capacitatea de debitare depinde de construcția pilei (de dimensiunile electrozilor și de intensitatea curentului de descărcare).

Studierea pilei Leclanché se poate realiza cu ajutorul caracteristicilor electrice determinate experimental. În figura 2.8a este reprezentată caracteristica de descărcare $U = U(t)$, realizată în urma descărcării pilei prin rezistența exterioară $R = 1,1\ \Omega$. Se observă că, pentru un anumit timp de descărcare, tensiunea de la bornele pilei se menține relativ constantă, ceea ce indică posibilitățile de utilizare practică. Caracteristica $U = U(I)$ (fig. 2.8b) exprimă dependența tensiunii de la borne de diferitele valori ale intensității curentului de descărcare. Evident, panta curbei se poate utiliza pentru determinarea rezistenței pilei.

În timpul funcționării pilei ionii OH^- pun în libertate amoniac conform reacției



$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH \rightarrow NH_3 + H_2O. \qquad (2.56)$$



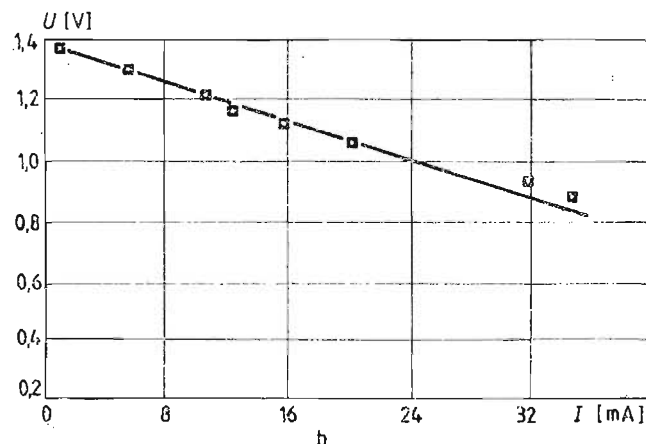


Fig. 2.8. Caracteristicile electrice ale pilei Leclanché uscate.

O cantitate mică de amoniac se degajă, iar alta reacționează cu ionii de zinc formînd o sare greu solubilă care duce la micșorarea t.e.m. După o funcționare îndelungată pila se polarizează puternic din cauza apariției unui foarte mare număr de ioni OH^- care înconjoară electrodul pozitiv și micșorează astfel potențialul de electrod.

În decursul celor 12 decenii de aplicare practică, pila Leclanché a suferit mai multe îmbunătățiri atingînd o serie de parametri maximali la un preț de cost suficient de mic [3—4, 7, 9—10].

Pentru reducerea consumului prin corodare, electrodul de zinc se amalgamează prin perierea suprafeței în soluție ușor acidă și în prezența unor săruri de mercur. Electrolitul se imobilizează într-un gel de silice sau de amidon, care, pe lîngă imobilitate, îi asigură și o conductibilitate electrică mare. Acestea sînt numite pile uscate.

În țara noastră se fabrică elemente Leclanché pentru diferite utilizări: pile pentru iluminat portativ, pile și baterii pentru industrie și telecomunicații. Caracteristicile acestora sînt stabilite prin standarde de stat.

Caracteristicile electrice ale pilelor galvanice precizează condițiile de funcționare, stabilesc scopul pentru care au fost fabricate. Condițiile de încercare ale pilelor sînt și ele prevăzute tot în standarde, în care se indică parametrii de care trebuie să se țină seama la testările respective. De exemplu, rezistența voltmetrului cu care se măsoară tensiunea de la bornele pilei galvanice trebuie să fie de zece ori mai mare decît rezistența de descărcare, minimum 1000 Ω (STAS 808-68).

În tabelele 2.2, 2.3 și 2.4 sînt prezentate unele caracteristici ale pilelor electrice.

Tabelul 2.2

Tipul	Tensiunea nominală [V]	Durata minimă de descărcare [min]		
		A_1	A_2	A_3
R6	1,5	75	—	—
R20	1,5	—	—	690
3R12	4,5	—	210	—
3R20	4,5	—	—	690

Tabelul 2.3

	Rezistența de descărcare	Regimul de descărcare
A_1	5 Ω/element, serie	continuu
A_2	10 Ω/element, serie	continuu
A_3	15 Ω/element, serie	continuu

Tensiunea finală $U = 0{,}85$ V/element

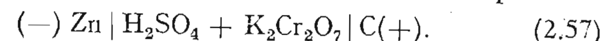
Tabelul 2.4

Tipul	Rezistența de descărcare [Ω]	Tensiunea de oprire [V]	Durata de funcționare [min]
R6	5	0,7	80
3R12	15	2,1	180
R20	5	0,7	510
2R10	10	1,4	90
3R20	5	2,1	540

La pilele obișnuite tensiunea de la borne se măsoară zilnic, la începutul și la sfîrșitul perioadei de descărcare. La pilele utilizate în industrie și telecomunicații, măsurările se efectuează la început după 4 h, după 8 h și, apoi, la fiecare 20 h socotite de la început pînă la tensiunea de oprire. La tipurile R6, 2R10 și 3R12 primele citiri se fac din cinci în cinci minute, iar următoarele din 15 în 15 min.

2.3.2. Pila Grenet

Este formată dintr-un electrod de zinc și un electrod de cărbune introduși într-un vas de sticlă. Electrolitul care se utilizează este format dintr-o soluție apoasă de acid sulfuric amestecată cu bicromat de potasiu, cu rol de depolarizant (la 100 g apă distilată, 25 g acid sulfuric și 12 g bicromat de potasiu). Lanțul electrochimic are următoarele componente:



$$(-)\ Zn \mid H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 \mid C(+). \qquad (2.57)$$

Pila Grenet se caracterizează prin debitarea unor curenți de intensități mari. T.e.m. este de 2 V. În timpul descărcării pilei, rezistența interioară crește rapid, fapt care produce

o micşorare a t.e.m., respectiv a tensiunii de la borne. Aceasta face ca pila Grenet să fie utilizată în special pentru descărcări de scurtă durată la curenţi intenşi.

În figura 2.9 se reprezintă caracteristica de descărcare a unei pile Grenet printr-o rezistenţă exterioară constantă

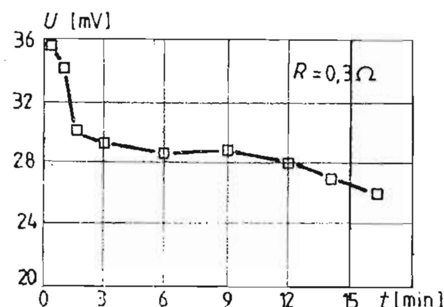
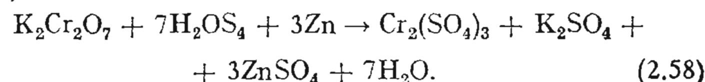


Fig. 2.9. Caracteristica de descărcare $U = U(t)$ a pilei Grenet.

($R_e = 0{,}3\ \Omega$). Se poate constata panta mare a curbei $U = U(t)$, datorită creşterii rapide a rezistenţei interioare.

Procesul producător de curent al pilei Grenet este dat de reacţia



$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2OS_4 + 3Zn \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3ZnSO_4 + 7H_2O. \qquad (2.58)$$

Pila Grenet se caracterizează prin capacitate mare de debitare, precum şi prin curenţi intenşi de descărcare. Deficitar este însă faptul că electrodul de zinc se consumă rapid, ceea ce o face să aibă o răspîndire limitată.

§ 2.4. Pile reversibile

2.4.1. Generalităţi

Toate pilele electrice au la baza funcţionării lor principiul lui Nernst. Pilele reversibile se deosebesc de pilele primare prin aceea că, atunci cînd li se aplică o t.e.m. de sens opus, procesele care au loc la electrozi se inversează. Dacă, în timpul debitării curentului, ionii de metal trec în soluţie, pila debitînd curent electric, la aplicarea unei t.e.m. în pilă este introdus un curent electric şi, datorită electrolizei care ia naştere, ioni din soluţie se depun pe electrodul negativ.

Dintre pilele reversibile, mai importante sînt pila Daniell-Jacobi, pilele de concentraţie, acumulatoarele electrice etc. Cadrul lucrării limitează studiul numai la cele mai importante.

2.4.2. Pila Daniell-Jacobi

Se compune (fig. 2.10) dintr-un electrod de zinc cufundat într-o soluţie de sulfat de zinc şi dintr-un electrod de cupru introdus într-o soluţie de sulfat de cupru. Cele două vase cu soluţii diferite comunică între ele fie printr-un sifon electrolitic, fie printr-un perete poros. Cel mai uşor se realizează construcţia pilei Daniell-Jacobi dintr-un vas cilindric de sticlă în care se introduce un vas poros de aceeaşi formă (de obicei din faianţă nesmălţuită). În vasul de sticlă se introduce un electrod cilindric de Zn, care înconjoară vasul

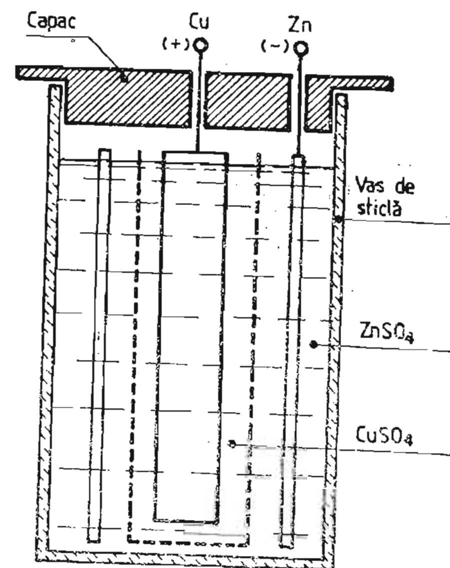
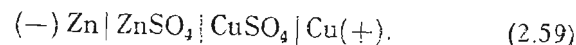


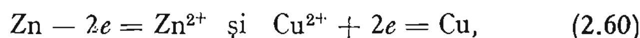
Fig. 2.10. Secţiune printr-o pilă Daniell-Jacobi.

poros, şi soluţia de ZnSo$_4$, iar în vasul poros electrodul de Cu (de formă cilindrică, de preferinţă) şi soluţia de $CuSO_4$, astfel încît să se realizeze lanţul electrochimic



$$(-)\ Zn \,|\, ZnSO_4 \,|\, CuSO_4 \,|\, Cu(+). \qquad (2.59)$$

Reacțiile care au loc la electrozi sînt reacții de oxidare la electrodul de zinc și de reducere la electrodul de cupru:



$$Zn - 2e = Zn^{2+} \quad \text{și} \quad Cu^{2+} + 2e = Cu, \tag{2.60}$$

iar procesul producător de curent se desfășoară prin reacțiile



$$Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}. \tag{2.61}$$

Tensiunea de dizolvare a zincului fiind mai mare decît presiunea osmotică ($P_{Zn} > p_{Zn}$), ioni de Zn^{2+} trec în soluția de $ZnSO_4$, pe electrod rămînînd un surplus de electroni care, la închiderea circuitului exterior al pilei, trec pe electrodul de cupru unde neutralizează ionii de Cu^{2+} depuși în virtutea inegalității inverse ($p_{Cu} > P_{Cu}$).

În timpul funcționării pilei, dacă o cantitate anumită de zinc se dizolvă trecînd în soluție, o cantitate egală de cupru se depune și se neutralizează pe electrodul de cupru. Dacă în pila Daniell-Jacobi se introduce un curent electric de sens invers, de pe electrodul de cupru trec ionii de Cu^{2+} în soluție, iar ioni de Zn^{2+} se depun pe electrodul de zinc. Ținînd seama de teoria lui Nernst [1], respectiv de relațiile (2.10), (2.11) și (2.25), t.e.m. a pilei Daniell-Jacobi se poate exprima prin formula

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{p_{Cu}}{P_{Cu}} \, \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} \right], \tag{2.62}$$

sau, dacă grupăm corespunzător tensiunile de dizolvare și presiunile osmotice,

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{P_{Zn}}{P_{Cu}} \cdot \frac{p_{Cu}}{p_{Zn}} \right]. \tag{2.63}$$

Pentru cazul cînd la reacție participă mai multe substanțe, t.e.m. se exprimă prin relația

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_B^b \cdot a_C^c \cdots}{a_M^m \cdot a_N^n \cdots} \tag{2.64}$$

particularizată pentru cazul respectiv; $a_B^b, a_C^c, \ldots$ sînt activitățile soluțiilor de electroliți care participă la procesul producător de curent din pilă. Știind că activitatea este proporțională cu concentrația substanței care participă la reacție, $a = fc$, f fiind un coeficient de proporționalitate, iar c

concentrația speciei respective, pentru pila Daniell-Jacobi relația t.e.m. în funcție de concentrație se va scrie

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]}, \tag{2.65}$$

$[Cu^{2+}]$ și $[Zn^{2+}]$ fiind concentrațiile celor două soluții, iar $f_{Cu}/f_{Zn} = 1$.

Dacă variația energiei interne a pilei este dată de relația

$$dU = -Edq - pdV + dQ, \tag{2.66}$$

unde dq este cantitatea de electricitate debitată de pilă, dV variația de volum la presiunea p, iar $dQ = TdS$ variația de căldură primită din exterior (dS fiind variația entropiei), vom obține ecuația

$$G = U - TS + pV, \tag{2.67}$$

sau

$$dG = -EdQ + Vdp - SdT. \tag{2.68}$$

Cantitatea de căldură ΔQ primită de pilă, în funcție de cantitatea de electricitate Δq debitată de aceasta la presiune constantă se poate exprima prin relația

$$\Delta Q = T\Delta S = T\left(\frac{\delta S}{\delta q}\right)_{p,T} \cdot \Delta q, \tag{2.69}$$

sau

$$\Delta Q = T\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_{p;q} \cdot \Delta q. \tag{2.70}$$

Variația energiei interne a pilei depinzînd de cantitatea de electricitate debitată conform relației (2.66), se poate arăta că

$$E\Delta q = -(\Delta U + p\Delta V) + T\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_{p,q} \cdot \Delta q. \tag{2.71}$$

Considerăm că reacția chimică este independentă de fenomenele electrice din pilă. În acest caz variația relativă a energiei interne este

$$\Delta U - = p\Delta V + \Delta Q_{r,p}, \tag{2.72}$$

$\Delta Q_{r,p}$ fiind căldura corespunzătoare reacției chimice la presiune constantă.

Înlocuind pe ΔU în relația (2.71), se obține

$$E\Delta q = (-\Delta Q_{r,p}) + T\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_{p,q} \cdot \Delta q, \qquad (2.73)$$

de unde se poate calcula valoarea t.e.m.:

$$E = -\frac{\Delta Q_{r,p}}{\Delta q} + T\left(\frac{\delta E}{\delta T}\right)_{q,p} \cdot \qquad (2.74)$$

Pentru pila Daniell-Jacobi putem scrie

$$-\frac{\Delta Q_{r,p}}{\Delta q} = \frac{55 \cdot 200 \cdot 4{,}18}{2 \cdot 96\,490} = 1{,}191 \text{ V},$$

$$\frac{\delta E}{\delta T} = -4{,}29 \cdot 10^{-4} \text{ V/K},$$

$$E = 1{,}191 - 4{,}29 \cdot 10^{-4} = 1{,}077 \text{ V}.$$

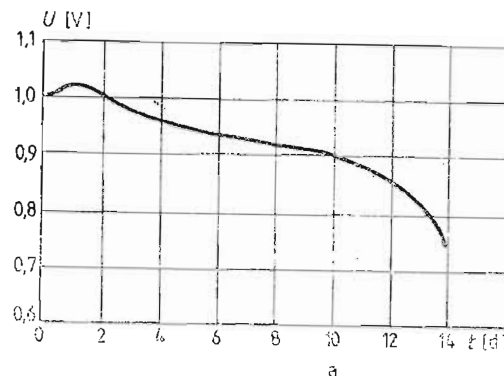
Valoarea t.e.m. determinată experimental este $E = 1{,}093$ V, valoare care, după cum se vede, se apropie de calculele teoretice.

T.e.m. a elementului Daniell-Jacobi este constantă, iar polarizarea de concentrație neînsemnată.

Caracteristicile de debitare se prezintă sub forma unor curbe cu pantă mică la descărcarea prin intensități mici de curent electric. În figura 2.11a este reprezentată caracteristica de debitare $U = U(t)$ pentru un element Daniell-Jacobi, descărcat prin rezistența externă $R_e = 10\ \Omega$ și cu soluția de $CuSO_4$ saturată, iar în figura 2.11b caracteristica $I = I(t)$ (0,1*n* $CuSO_4$ și 0,1*n* $ZnSO_4$).

Capacitatea de debitare, pentru anumite condiții date, depinde de concentrația soluțiilor de electrolit. Astfel, pentru concentrații mai mari, la descărcarea pilei prin rezistențe externe identice, curenții de descărcare sînt mai mari. În figura 2.12 sînt reprezentate caracteristicile $U = U(I)$ ale unor pile Daniell-Jacobi, pentru mai multe concentrații (linia 1, $c = 0{,}1n$; linia 2, $c = 1n$; linia 3, $c = 2n$).

Ca părți negative ale pilei Daniell-Jacobi se pot enumera dificultățile de construcție (de exemplu, necesitatea pereților poroși despărțitori ai electroliților), t.e.m. destul de mică și preț de cost ridicat. Se utilizează pentru alimentarea unor circuite în telegrafie.



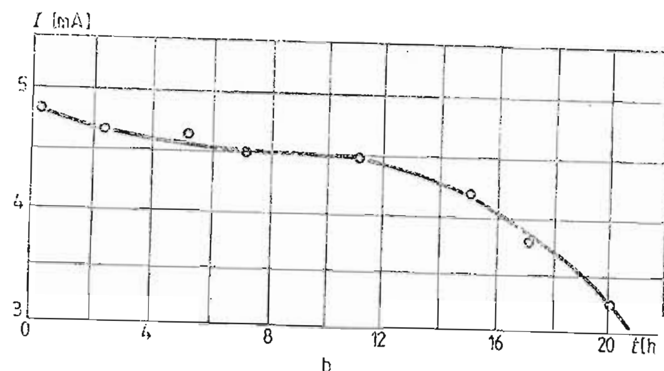


Fig. 2.11. Caracteristicile de descărcare ale pilei Daniell-Jacobi.

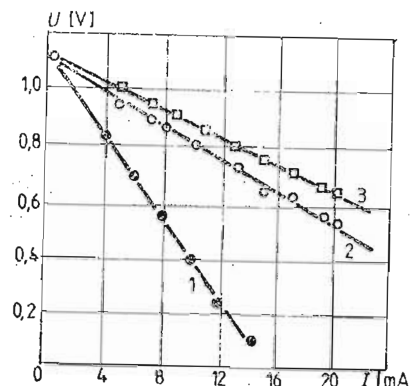


Fig. 2.12. Caracteristica $U = U(I)$ a pilei Daniell-Jacobi pentru trei concentrații diferite.

Acumulatoarele electrice sînt tot pile reversibile. Datorită răspîndirii lor largi în economie și ponderii mari în producerea de energie electrică, ele vor fi prezentate în capitole separate.

§ 2.5. Contribuții românești în dezvoltarea pilelor electrice

2.5.1. Generalități

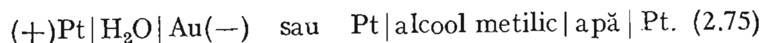
Cercetări în domeniul pilelor electrice întîlnim încă de la începutul secolului al XX-lea în preocupările unor mari fizicieni români. Ștefan Procopiu a studiat variația t.e.m. a unor pile galvanice, prin agitarea mecanică a unuia dintre electrozi [14—16]; N. Vasilescu-Karpen a realizat un nou tip de pilă electrică cu particularități deosebite pe care a denumit-o pila K [18]. Acad. Th. V. Ionescu a contribuit la dezvoltarea studiului proceselor producătoare de curent electric în pilele galvanice.

Studiile asupra pilelor electrice au continuat pînă în zilele noastre aducîndu-se îmbunătățiri atît caracteristicilor electrice ale acestora, cît și teoriei privind procesele care au loc la electrozi.

2.5.2. Pila K

Pilele K au fost construite și studiate îndelung de N. Vasilescu-Karpen [18]. Sînt alcătuite din electrozi de metale neatacabile chimic: platină platinată neagră, platină platinată cenușie, platină lucie, aur platinat. Electrolitul poate fi apă distilată, acid sulfuric pur, în care se introduce, la presiuni foarte mici, o cantitate mică de oxigen sau de hidrogen.

Din această serie, cea mai deosebită a fost denumită, de N. Vasilescu-Karpen, pila K_2. Este alcătuită dintr-un electrod de platină și altul de aur. Elementele corespunzătoare lanțului electrochimic sînt



$$(+)\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2O}\,|\,\mathrm{Au}(-) \quad \text{sau} \quad \mathrm{Pt}\,|\,\text{alcool metilic}\,|\,\text{apă}\,|\,\mathrm{Pt}. \qquad (2.75)$$

N. Vasilescu-Karpen atribuie tensiunea electromotoare a pilei, pe de o parte absorbției gazelor dizolvate diferit în electrolit, de către fiecare electrod, și pe de altă parte fenomenului de difuzie compensată, care se produce între două medii nemiscibile.

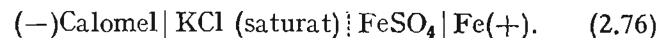
Caracteristicile pilelor K au fost prezentate de autorul lor astfel. Nu există reacții chimice între electrozi și electrolit, unicul izvor de căldură (adică de energie) fiind mediul ambiant. La descărcarea pilei printr-o rezistență constantă, se produce o puternică polarizare, iar intensitatea curentului de debitare se micșorează brusc. La deschiderea circuitului exterior (în timpul debitării pilei), t.e.m. revine imediat la valoarea nominală. În timpul unor perioade scurte de funcționare, separate de intervale mari de timp în care circuitul este întrerupt, pila K poate să acționeze un motor electric oscilant.

Procesul de producere a curentului electric a fost studiat amănunțit și de Th. V. Ionescu. Acesta a dovedit experimental că pilele au la bază atît principiul lui Nernst, cît și principiul al II-lea al termodinamicii, completînd și îmbunătățind teoria formulată de N. Vasilescu-Karpen [17].

2.5.3. Potențialul de mișcare al unui electrod metalic

În mai multe lucrări s-a evidențiat faptul că dacă se modifică anumite stări fizice ale interfeței metal-soluție, atunci valoarea potențialului de electrod variază. Încă din anul 1915, în lucrările sale, Șt. Procopiu se situează printre primii cercetători care constată modificarea potențialului de electrod în urma acționării electrodului într-o mișcare de rotație sau vibrație, față de soluția de electrolit în care este introdus. El arată [14] că în cazul în care electrodul de fier, introdus într-o soluție de $FeSO_4$, este rotit în jurul axei sale prin cuplare la un motor (fig. 2.13), potențialul lui crește pînă la o anumită valoare. Pentru o turație a motorului de 1000 rot/min, corespunzătoare unei viteze liniare a unui punct aflat pe suprafața exterioară a electrodului $v_e = 2250$ m/s, potențialul electrodului de fier crește pînă la valoarea $\varphi_{Fe} = 0{,}349$ V [14—15].

Dispozitivul folosit de Șt. Procopiu pentru măsurarea potențialului de electrod este prezentat în figura 2.13. Lanțul electrochimic conține elementele următoare:



$$(-)\text{Calomel}\,|\,\mathrm{KCl}\ (\text{saturat})\,\vdots\,\mathrm{FeSO_4}\,|\,\mathrm{Fe}(+). \qquad (2.76)$$

S-a apreciat că principalele cauze ale modificării potențialului de electrod, în condițiile unor agitații mecanice, se

datoresc creşterii concentraţiei ionilor de hidrogen din stratul de difuzie, precum şi intensificării procesului de difuzie a ionilor metalici, ceea ce favorizează dizolvarea metalului,

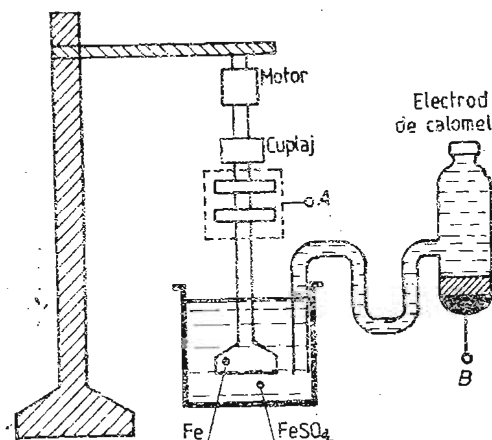


Fig. 2.13. Dispozitiv pentru determinarea potenţialului de mişcare al electrodului de fier [14, 16].

respectiv accelerarea trecerii în soluţie a ionilor de fier [15—17]. La concluzii asemănătoare au ajuns mai tîrziu şi alţi cercetători (români sau străini) utilizînd metode mai perfecţionate de cercetare [18—21].

2.5.4. Efecte ultrasonice asupra potenţialului de electrod

Cercetările asupra modificării potenţialului de electrod s-au extins ulterior prin utilizarea şi a altor metode. Astfel, în loc de agitare mecanică a electrodului, s-a utilizat agitarea electrolitului cu ajutorul undelor ultrasonore. Unii cercetători consideră efectele, obţinute prin metoda ultrasonică, comparabile cu efectele produse prin agitaţii mecanice puternice ale electrodului. În figura 2.14 sînt prezentate variaţiile potenţialului de electrod Zn/H_2SO_4, în funcţie de concentraţia electrolitului (linia 1 în urma unor agitaţii mecanice, linia 2 în urma acţionării undelor ultrasonore cu

frecvenţa $\nu = 1$ MHz). Rezultate comparabile obţinute prin utilizarea celor două metode s-au înregistrat şi la alte potenţiale de electrod (Fe/ClH, $Cu/CuSO_4$, $Zn/ZnSO_4$ etc. [21]).

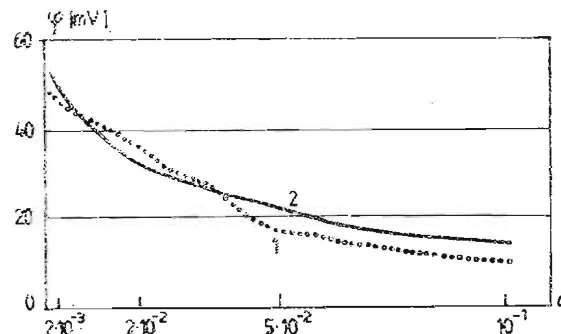


Fig. 2.14. Variaţia potenţialului electrodului de Zn (H_2SO_4) [20].

Unii cercetători consideră însă efectul ultrasonic mult mai complex. Se apreciază că acţiunea ultrasonică micşorează polarizarea de concentraţie η conform relaţiei

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}, \qquad (2.77)$$

unde η este supratensiunea de polarizare, c_1 concentraţia de ioni din vecinătatea electrodului, iar c_2 concentraţia de ioni din interiorul electrolitului.

Pe lîngă efectul egalizării concentraţiei ionilor respectivi, $c_1 = c_2$, s-a ajuns la concluzia că efectul ultrasonic măreşte viteza de dizolvare a electrodului metalic sau înlătură pasivizarea lui, datorită vibraţiilor puternice ale electrolitului, produse de cîmpul ultrasonic [22], o consecinţă a acestor vibraţii fiind îndepărtarea substanţelor adsorbite de electrod.

§ 2.6. **Pile electrice ultrasonate**

2.6.1. Consecinţe ale ultrasonării soluţiilor de electroliţi

Acţiunea undelor ultrasonore asupra soluţiilor de electroliţi are ca efecte producerea unui număr mare de ioni, radicali liberi şi alte particule bogate în energie, care accele-

rează reacțiile chimice de oxidoreducere (§1.5), fapt ce favorizează și îmbunătățirea caracteristicilor electrice ale pilelor.

T.e.m. a unei celule galvanice depinde de o serie de parametri:

$$E = E(x_i, p_i, \pi_i, a_i, \varphi_i, \gamma), \tag{2.78}$$

unde x_i sînt parametrii geometrici, p_i presiunile din soluția din interiorul celulei π_i polarizările, a_i activitățile speciilor care participă la constituirea electrolitului, φ_i potențialul de electrod, γ conductibilitatea soluției. Ținînd seama de acești factori, se pot explica anumite variații ale curenților debitați de celulă.

Ultrasunetele, acționînd asupra soluției, modifică unii dintre acești parametri, ceea ce duce la creșterea lui E și, implicit, la creșterea curentului de debitare.

Considerînd constanți parametrii x_i și p_i, se poate presupune că ultrasunetele acționează asupra restului parametrilor. Evident, modificînd activitatea și mărind potențialul de electrod prin intermediul ultrasunetelor, crește t.e.m. a celulei.

Influența ultrasunetelor asupra proceselor de oxidoreducere este pusă în evidență în special în procesul de descărcare a celulei galvanice. Cum ultrasunetele modifică procesele de oxidoreducere, energia debitată de celula de probă (cu soluția ultrasonată) trebuie să fie mai mare decît energia debitată de celula de referință (cu soluția neultrasonată):

$$W > W_0, \tag{2.79}$$

W fiind energia debitată de celula de probă, iar W_0 energia debitată de celula de referință.

Sporul de energie al celulei de probă față de celula de referință,

$$\Delta W = W - W_0, \tag{2.80}$$

se datorește energiei transmise de ultrasunete soluției de electrolit. În comparație cu energia totală transmisă de ultrasunete soluției, ΔW_u, acest surplus este destul de mic

$$\Delta W_u > \Delta W. \tag{2.81}$$

Aceasta se datorește faptului că numai o anumită cantitate de energie este absorbită de soluție și convertită apoi — prin intermediul energiei chimice — în energie electrică.

Dacă pila electrică debitează curent printr-o rezistență constantă, surplusul de energie determină generarea unui curent electric suplimentar, ceea ce face ca intensitatea curentului de descărcare și tensiunea la borne să aibă valori mai mari decît în cazul pilelor neultrasonate.

În conformitate cu teoria modernă a supratensiunii și a cineticii proceselor electrochimice la nivelul electrozilor, putem considera că ceea ce determină cinetica unui proces electrochimic sînt reacțiile de ionizare a atomilor și de descărcare a ionilor la nivel de electrod. Cele două reacții sînt inverse între ele.

Dacă procesul de descărcare al unui cation M^{z+} care se depune pe electrod este dat de



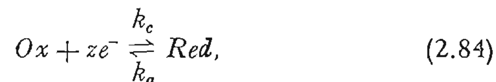
$$M^{z+} + ze^- \rightarrow M, \tag{2.82}$$

unde z este numărul de electroni, atunci procesul de ionizare se poate exprima prin relația



$$M \rightarrow M^{z+} + ze^-. \tag{2.83}$$

Procesele de electrod din celulă se desfășoară sub forma



$$Ox + ze^- \underset{k_a}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} Red, \tag{2.84}$$

unde Ox reprezintă specia oxidată, iar Red specia redusă. În acest caz vitezele de reacție se pot exprima prin densitățile de curent

$$i_c = zFa_{Ox}k \exp\left(\frac{-W_c}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha zF\varphi}{RT}\right) \tag{2.85}$$

și

$$i_a = zFa_{Red}k \exp\left(\frac{-W_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha)\, zF\varphi}{RT}\right), \tag{2.86}$$

unde a_{Ox} și a_{Red} sînt activitățile speciei oxidate, respectiv a speciei reduse, W energia de activare, α coeficientul de transfer, φ potențialul de electrod, iar F constanta lui Faraday.

În cazul cînd celula galvanică debitează un curent electric printr-o rezistență superioară, potențialul de electrod va fi dat de relația

$$\varphi = \varphi_r + \eta_a, \tag{2.87}$$

φ_r fiind potențialul de echilibru, iar η_a supratensiunea de activare.

Valoarea netă a densității de curent, în acest caz, este dată de diferența densităților de curent corespunzătoare celor două sensuri de reacție:

$$i = i_c - i_a. \tag{2.88}$$

Înlocuind pe i_c și pe i_a cu expresiile lor, relația (2.88) devine

$$i = i_s = \exp\left(\frac{-\alpha z F \eta_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \eta_a}{RT}\right), \tag{2.89}$$

unde i_s reprezintă curentul de schimb:

$$i_s = -z a_{Red} F k \exp\left(\frac{-W_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) z F \varphi_r}{RT}\right),$$

de unde

$$i_s = z a_{Ox} F k \exp\left(\frac{-W_c}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha z F \varphi_r}{RT}\right). \tag{2.90}$$

Ultrasunetele pot acționa asupra parametrilor W_a și W_c (energia de activare) și asupra supratensiunii de activare η_a.

În funcționarea pilei galvanice reversibile, la început polarizarea electrozilor este mică, concentrația soluției menținîndu-se constantă un anumit timp, deci polarizarea electrozilor se poate considera practic aceeași, atît la pila ultrasonată cît și la pila de referință. În acest caz se poate considera că densitatea de curent de descărcare depinde de energia de activare [6].

În aproape toate cazurile, reacțiile chimice au loc numai dacă se depășește o anumită barieră de energie. Dacă această barieră de energie (energia de activare) este mai mică, reacțiile chimice se vor desfășura mai rapid. Cum în pila galvanică au loc reacții de oxidare și de reducere, înseamnă că intensificarea desfășurării acestor reacții mărește viteza lor de reacție, ceea ce în interiorul pilei se identifică cu o creștere a curentului de descărcare.

Dacă se presupune că pentru descărcarea unui ion pe electrod este necesar ca acesta să posede o energie de activare cel puțin egală cu V, energia potențială a ionului liber, în funcție de distanța de la acesta pînă la electrod, prezintă o valoare foarte mare în apropierea electrodului, pentru x foarte mic. La o anumită distanță de electrod x_0, valoarea energiei potențiale atinge un minim după care crește din nou

(fig. 2.15, curba 1, punctul A). Deoarece un ion din soluția electrolitică este supus acțiunilor de solvatare, variația energiei potențiale este complet diferită (fig. 2.15, curba 2). Se poate constata că la apropierea de electrod energia potențială a ionului solvatat crește mai rapid. Ținînd seama de

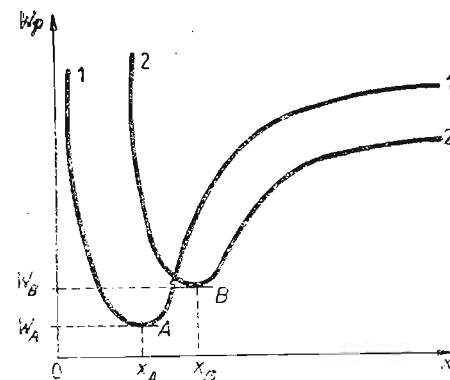


Fig. 2.15. Variația energiei de activare în funcție de distanța față de electrod [6].

poziția minimelor curbelor, A și B (fig. 2.15), se poate stabili energia necesară descărcării pe electrod a unui ion:

$$W = W_B - W_A. \tag{2.91}$$

Datorită acțiunii ultrasunetelor asupra soluției, atmosfera ionică din jurul ionului metalic, solvatat, se modifică, creîndu-se la un moment dat o descătușare din starea de solvatare. În jurul ionului, după încetarea acțiunii ultrasunetelor, ia naștere o nouă atmosferă ionică, însă modificată în așa fel, încît ionul se găsește într-o stare energetică intermediară celor două stări indicate mai înainte (ion liber, ion solvatat).

Starea energetică nou creată îi permite ionului să aibă o variație a energiei sale potențiale cu valori cuprinse între valorile corespunzătoare ionului liber și ionului solvatat în condiții normale (curba 3, fig. 2.16).

În acest caz energia de activare, W', va fi dată de diferența ordonatelor corespunzătoare punctelor x_A și x_M, deci $W' = W_M - W_A$, de unde rezultă că $W' < W$.

Se ajunge astfel la concluzia că energia de activare W' a soluției ultrasonate este mai mică decît energia W a solu-

ției neultrasonate. Dacă se ține seama de relația (2.89), densitatea curentului de descărcare debitat de o pilă galvanică este mai mare decît densitatea curentului debitat de pila de referință.

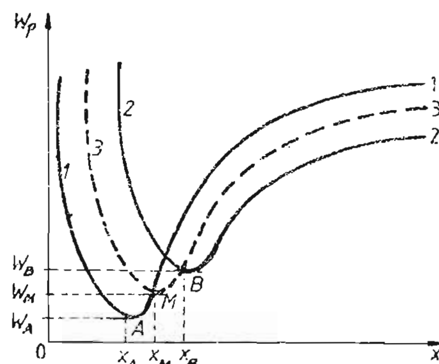


Fig. 2.16. Variația energiei de activare în condițiile ultrasonării electrolitului [33].

Înlocuind în (2.88) energia de activare cu valoarea obținută în urma ultrasonării, densitatea de curent va fi

$$i' = za_{Ox}Fk \exp\left(\frac{-W'_c}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha zF\varepsilon}{RT}\right) +$$
$$+ za_{Red}Fk \exp\left(\frac{-W'_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF\varepsilon}{RT}\right). \quad (2.92)$$

Cum $W' < W$, rezultă că $i' > i$. Creșterea curentului de descărcare este dată de relația

$$\Delta i = zFk \left\{ a_{Ox} \exp\left(\frac{-\alpha zF\varepsilon}{RT}\right) \exp\left(\frac{-W'_c}{RT}\right) - \right.$$
$$- \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) - a_{Red} \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF\varepsilon}{RT}\right) \times$$
$$\left. \times \left[\exp\left(\frac{-W'_a}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-W_a}{RT}\right) \right] \right\}. \quad (2.93)$$

Aceste constatări teoretice sînt în concordanță cu rezultatele experimentale.

Într-adevăr, în urma cercetării și studierii funcționării pilelor electrice cu soluții ultrasonate, se constată o modificare netă a caracteristicilor electrice ale acestora: s-au obținut creșteri ale t.e.m. a pilelor galvanice, creșteri ale capacității de debitare, îmbunătățirea în general a caracteristicilor electrice [33].

2.6.2. Caracteristicile electrice ale pilelor ultrasonate

Cea mai eficientă metodă de acționare ultrasonică a pilelor s-a dovedit a fi ultrasonarea soluției de electrolit. Metoda ultrasonării directe a pilelor prezintă diferite dificultăți care o fac ineficientă sau imposibilă de realizat.

Din cercetările privind efectele ultrasunetelor asupra soluțiilor de electroliți (§1.5) rezultă că particulele bogate în energie, ionii și radicalii liberi, intensifică reacțiile chimice, producînd altele noi, ceea ce creează o creștere a conductibilității electrice a soluției. Această creștere se menține timp de 40—80 h de la încetarea acționării ultrasonice. Menținerea conductibilității electrice la valori mai mari și după încetarea ultrasonării creează posibilitatea utilizării electrolitului ultrasonat și în pile electrice situate la distanțe mari de generator.

Cercetările efectuate stabilesc durata de ultrasonare a electrolitului în funcție de efectele ultrasonice produse. Cum aceste efecte depind de fenomenul cavitațional, durata de ultrasonare trebuie limitată la timpul de degazare a lichidului, deoarece în absența bulelor cavitaționale efectele ultrasonice nu pot avea loc.

Capacitatea de debitare a pilelor galvanice cu electrolit ultrasonat crește cu timpul de ultrasonare, t_u, pînă cînd devine egal cu timpul de degazare a electrolitului, după care se menține la o valoare constantă. În figura 2.17 este prezentată funcția $C = C(t_u)$ pentru pila Daniell-Jacobi. De la timpul de ultrasonare $t_u = 9$ min, capacitatea de debitare a pilei rămîne constantă. Timpul de 9 min este însă și timpul în care se face degazarea lichidului.

Există și o intensitate acustică limită, peste valoarea căreia nu se mai obțin fenomene de activare a pilelor electrice. Probabil că pentru o anumită valoare a intensității acustice se realizează de asemenea degazarea electrolitului (fig. 2.18) [24].

În continuare vom prezenta influența ultrasunetelor asupra cîtorva pile electrice, a căror construcție a fost descrisă în §2.3 și §2.4. Cercetările s-au efectuat în paralel, atît asupra pilelor cu soluții de electrolit ultrasonate, cît și asupra pilelor de referință (neultrasonate).

Pila Leclanché. Experimentările s-au efectuat, evident, utilizîndu-se pentru comparație pile de referință identice și cu electrolit neultrasonat de aceeași concentrație [24—25].

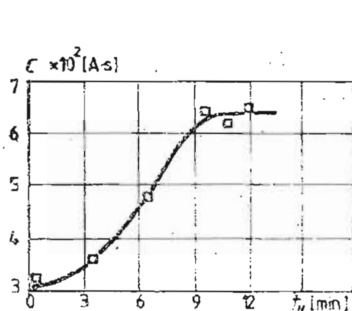


Fig. 2.17. Variația capacității de debitare a pilei Daniell-Jacobi în funcție de durata de ultrasonare (ν = 1 MHz) [24].

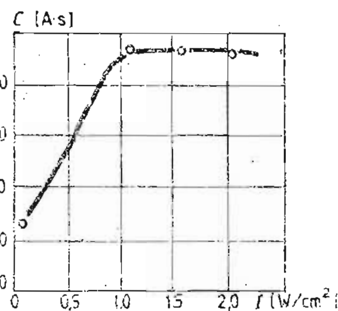


Fig. 2.18. Dependența capacității de debitare a pilei Daniell-Jacobi de intensitatea acustică a ultrasunetelor (ν = 1 MHz) [24].

În pilă s-a utilizat soluția 10% NH_4Cl ultrasonată cu I_u = = 1,9 W/cm². Creșterea t.e.m. a pilei de probă în comparație cu a pilei de referință se menține la valori suficient de mari, timp de peste 500 h [25].

Contrar acestor creșteri, la descărcarea printr-o rezistență constantă, tensiunea de la borne este mai coborîtă decît tensiunea de descărcare a pilei de referință (fig. 2.19). Caracteristica $U = U(I)$ prezintă de asemenea descreșteri față de pila de referință (fig. 2.20), ducînd la concluzia că efectele ultrasonice sînt negative.

Capacitatea de debitare a pilelor Leclanché cu soluții ultrasonate este mai mică decît capacitatea corespunzătoare a pilei de referință, pentru orice frecvențe de ultrasonare. Aceleași constatări s-au făcut și la pilele uscate. Cauza se datorește, probabil, numărului prea mare de ioni H^+ în soluțiile ultrasonate, care creează imposibilitatea reducerii lor de către MnO_2 existent în pilă.

Pila Grenet. T.e.m. se menține la aceeași valoare și după ultrasonarea soluției de electrolit (E = 2 V). În schimb, tensiunea de descărcare printr-o rezistență constantă se menține la valori ridicate la pila cu electrolit ultrasonat. În figura 2.21 sînt reprezentate caracteristicile electrice de debitare obținute la o pilă Grenet, a cărei soluție ultrasonată 10 min la I_u = 1,91 W/cm² și ν = 1 MHz a avut inițial componența descrisă în 2.3.2. La descărcarea prin R = 0,1 Ω, tensiunea

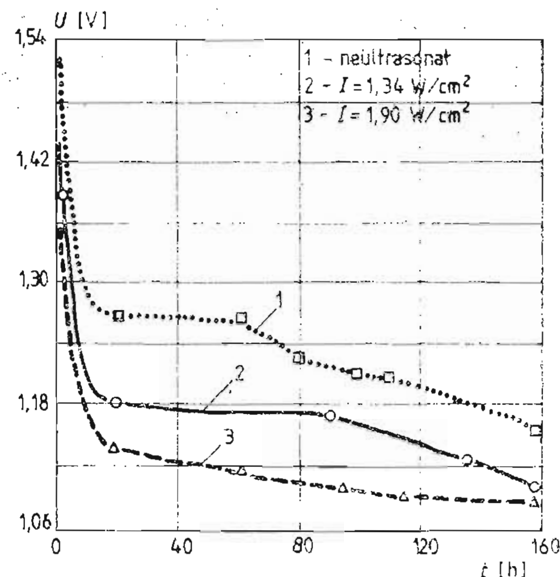


Fig. 2.19. Caracteristicile $U = U(t)$ ale pilei Leclanché, la descărcarea prin R_e = 1,1 Ω (10% NH_4Cl, ν = 1 MHz).

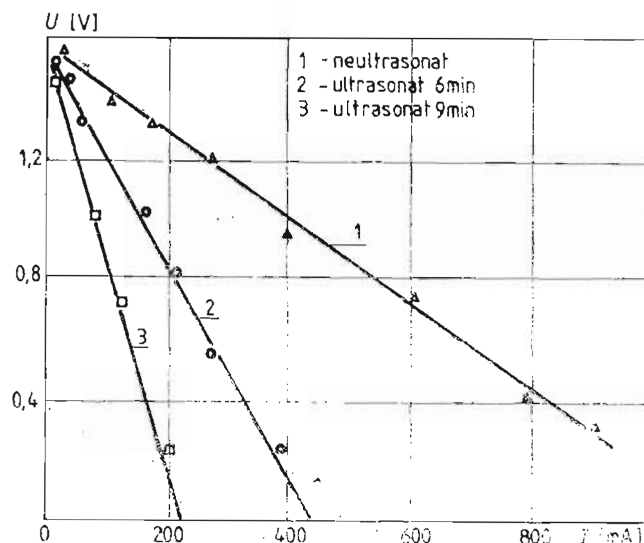


Fig. 2.20. Caracteristicile $U = U(I)$ ale pilei Leclanché (ν = 1 MHz, I_u = 1,9 W/cm²).

de la bornele pilei de referință scade brusc cu creșterea timpului de descărcare (curba 1), în timp ce la pila de probă tensiunea de la borne se menține constantă un anumit timp (curba 2), obținîndu-se o creștere a energiei specifice cu 32% față de pila de referință.

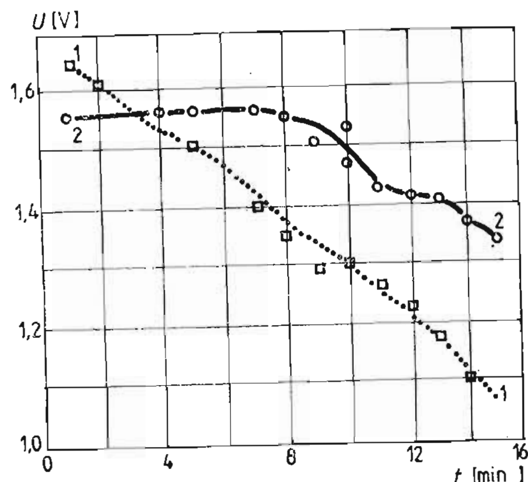
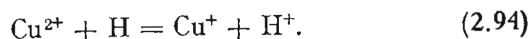


Fig. 2.21. Caracteristicile de debitare ale pilei Grenet ($\nu = 1$ MHz, $t_u = 10$ min).

Pila Daniell-Jacobi. La această pilă acționările ultrasonice s-au exercitat numai asupra activării sulfatului de cupru, avînd în vedere posibilitatea unei mai mari stimulări a componentelor active ale acestei soluții. Ultrasonarea a fost realizată cu generatoare de 0,5 MHz, 1 MHz și 2 MHz, la intensități acustice de 0,8 W/cm², 1 W/cm² și 2 W/cm² [24, 27, 33].

Efectele ultrasonice produse asupra soluției apoase de $CuSO_4$, din componența pilei cercetate, s-au manifestat prin creșteri maximale alternative ale t.e.m. a pilei respective, în funcție de timpul de ultrasonare (fig. 2.22a). Alte cercetări efectuate asupra soluției de sulfat de cupru ultrasonate au dus la concluzia că prezența radicalilor H în soluție duce la reducerea ionilor cuprici în ioni cuproși, conform unor reacții chimice de forma:



$$Cu^{2+} + H = Cu^{+} + H^{+}. \qquad (2.94)$$

Aceasta are ca efect creșterea numărului de ioni cuproși în soluția de sulfat de cupru supusă acțiunii cîmpului ultrasonic. Acest fapt este verificat experimental.

În figura 2.22b este prezentată cantitatea de ioni cuproși produsă prin ultrasonare în soluția de 0,1*n* $CuSO_4$ de un generator piezoelectric cu frecvența de 1 MHz și intensitatea acustică de 1,9 W/cm². Numărul maxim de ioni cuproși se obține

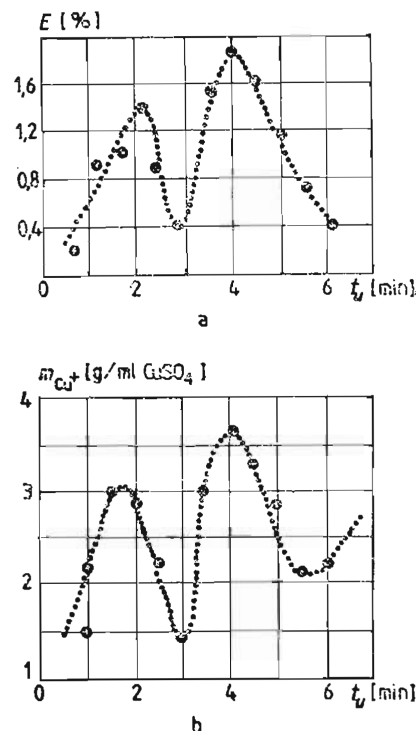


Fig. 2.22. Efectele ultrasonice produse asupra soluției de $CuSO_4$.

pentru timpii de ultrasonare de 2 min și, respectiv, 4 min, care corespund valorilor maxime ale t.e.m. a pilei Daniell-Jacobi, care folosește în componența sa $CuSO_4$, în condiții identice cu cele arătate mai înainte [27, 32].

Ținînd seama de rezultatele determinărilor experimentale, pe de o parte, și, pe de altă parte, de valorile potențialelor electrodului de cupru în raport cu soluțiile în care este cufundat, și anume că $\varphi_{Cu/Cu^+} > \varphi_{Cu/Cu^{2+}}$ (tabelul 2.1), se poate explica ușor existența acestor maxime. Aplicînd relațiile (2.15) și (2.18) și avînd în vedere că în soluția de sulfat de cupru ultrasonată sînt prezenți ioni de Cu^{2+} și de Cu^{+}, potențialul electrodului de cupru va fi suma potențialelor elemen-

tare ale cuprului față de ionii cuproși produși în soluție de acționările ultrasonice, la care se adaugă suma potențialelor elementare ale cuprului față de ionii cuprici, componenți ai soluției respective (tabelul 2.1.):

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}, Cu^{+}} = \sum_{i=1}^{n} \varphi^{(i)}_{Cu/Cu^{2+}} + \sum_{i=1}^{n} \varphi^{(i)}_{Cu/Cu^{+}}. \qquad (2.95)$$

T.e.m. a pilei se poate exprima în funcție de potențialele celor doi electrozi:

$$E = \varphi_{Cu/Cu^{2+}, Cu^{+}} + \varphi_{Zn/Zn^{2+}}. \qquad (2.96)$$

La aceeași intensitate acustică, timpii de acționare ultrasonică, pentru care se obțin valori maxime ale t.e.m. a pilei Daniell-Jacobi, coincid cu cei corespunzători numărului maxim de ioni cuproși. Cum în acest timp vibratorul de cuarț acționează permanent cu o intensitate acustică dată I_u, se poate considera că procesul de ultrasonare este mecanismul de a transmite electrolitului o anumită cantitate de energie, condiționată de durata de acționare t_u:

$$W_i = (I_u - I'_u)t_u, \qquad (2.97)$$

unde $I'_u t_u$ este energia acustică disipată în mediul înconjurător.

Dacă energia absorbită de electrolit este egală cu una dintre valorile energiei necesare smulgerii unuia dintre cei trei electroni de pe ultima orbită a atomului de cupru (adică cu una dintre valorile energiei de ionizare a acestuia, tabelul 2.5), atunci are loc efectul reducător conform reacției (2.94), fapt care face ca potențialul electrodului de cupru să crească datorită numărului maxim de ioni cuproși produși în soluție.

Tabelul 2.5

Energia de ionizare		
W_I [eV]	W_{II} [eV]	W_{III} [eV]
7,68	20,2	29,5

Energia necesară pentru reducerea unui anumit număr de ioni cuprici în ioni cuproși, corespunzătoare timpului optim de ultrasonare t_u, se poate calcula înmulțind numărul de ioni reduși cu energia corespunzătoare unei trepte de ionizare (tabelul 2.5) pentru un singur atom de cupru.

Se constată că între valorile energiei ionilor reduși, calculate teoretic pentru treapta I, respectiv pentru treapta a II-a de ionizare și energia ultrasonică absorbită de electrolit — corespunzătoare valorilor maxime ale t.e.m., respectiv timpului optim de ultrasonare — există o bună concordanță (tabelul 2.6).

Tabelul 2.6

Energia de ionizare		Energia ultrasonică absorbită de electrolit corespunzătoare timpului t_u		Observații
W_I [J]	W_{II} [J]	W_{t_1} [J]	W_{t_2} [J]	
1987	5840	2140	5726	Treapta a III-a de ionizare nu a putut fi atinsă prin ultrasonare

Toate acestea dovedesc că valorile mai ridicate ale t.e.m., pentru anumite valori ale energiei ultrasonice absorbite de soluția de sulfat de cupru, se datoresc efectului reducător al ultrasunetelor.

Dat fiind creșterea t.e.m. la elementele de probă, la debitarea acestora printr-o rezistență constantă se obțin și alte caracteristici îmbunătățite [28, 29].

În cazul pilei cu soluția de $0,1n$ $CuSO_4$ ultrasonată 12 min, la $\nu = 1$ MHz, intensitatea curentului de descărcare se menține la valori mai mari decît cele ale intensității curentului debitat de pila de referință (fig. 2.23). Caracteristicile $U = U(I)$, reprezentate în figura 2.24, evidențiază faptul că, în cazul ultrasonării, tensiunea de la bornele pilei Daniell-Jacobi are valori mai ridicate pentru intensități mari ale curentului de debitare, în comparație cu pila de referință. O consecință a efectului ultrasonic este micșorarea rezistenței interne a pilei; micșorarea este cu atît mai accentuată, cu cît durata de ultrasonare este mai mare (fig. 2.23).

Curbele de descărcare, ale intensităților curentului debitat de pila Daniell-Jacobi prin rezistențe exterioare de diferite valori, se întîlnesc totdeauna într-un punct G. Caracteristicile $I = I(t)$ se pot exprima prin relația matematică

$$I = \frac{I_0}{e^{(t - t_0) f(\tau, r, r_p, t)} + 1}, \tag{2.98}$$

I_0 fiind valoarea intensității de descărcare la momentul inițial, τ timpul de ultrasonare, r rezistența internă a pilei, r_p rezistența de polarizare.

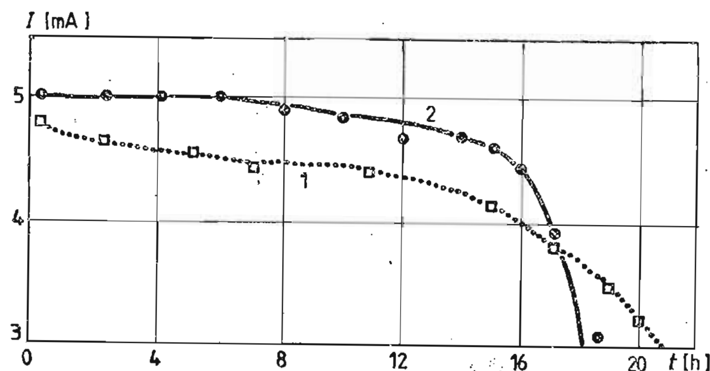


Fig. 2.23. Caracteristicile de descărcare ale pilei Daniell-Jacobi: curba 1 pentru pila de referință (cu electrolit neultrasonat); curba 2 pentru pila cu electrolit ultrasonat ($\nu = 1$ MHz, $t_u = 12$ min).

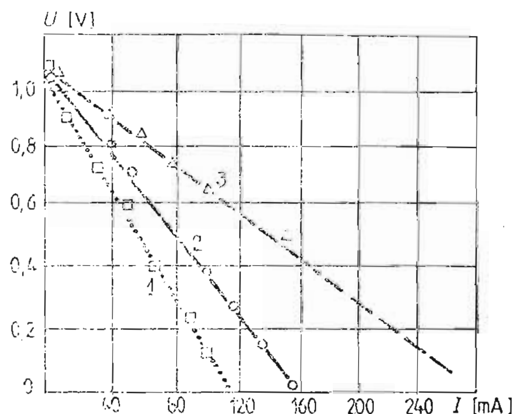


Fig. 2.24. Caracteristicile $U = U(I)$ ale pilei Daniell-Jacobi: curba 1 pentru pila de referință, curba 2 pentru pila cu electrolit ultrasonat 6 min; curba 3 pentru pila cu electrolit ultrasonat 12 min.

Curbele care descriu variația intensității curentului în funcție de timpul de descărcare al pilei cuprind, între ele și cele două axe de coordonate, aria care dă tocmai capacitatea de debitare a pilei. Aceasta se poate exprima prin relația [35]:

$$C = I_0 t_0 + \frac{I_0}{f[r(c, t), r_p(t), t, \tau]} \ln \{1 + e^{-f[r(c,t)\, r_p(t),\, t,\, \tau]}\}. \tag{2.99}$$

Capacitatea de debitare a pilei galvanice cu 0,1n $CuSO_4$ ultrasonate la 12 min este cu 76% mai mare decît capacitatea pilei de referință pentru limita de 4,5 mA. Această creștere se datorește stimulării energiei de activare, fapt care a favorizat declanșarea unor reacții chimice de reducere deosebit de intense.

Acționînd asupra soluției de 0,1n $CuSO_4$ cu radiații produse de un laser cu CO_2, FC-150 tip IFA, cu $\lambda = 10{,}6$ μm și utilizînd soluția în pile Daniell-Jacobi, de parametri geometrici egali cu cei ai pilelor cercetate anterior, am obținut — împreună cu un colectiv — efecte stimulative identice cu cele obținute în cazul acționării ultrasonice [30]. Curbele de descărcare $I = I(t)$ au o alură asemănătoare celor obținute prin ultrasonarea soluției de sulfat de cupru (fig. 2.25). Com-

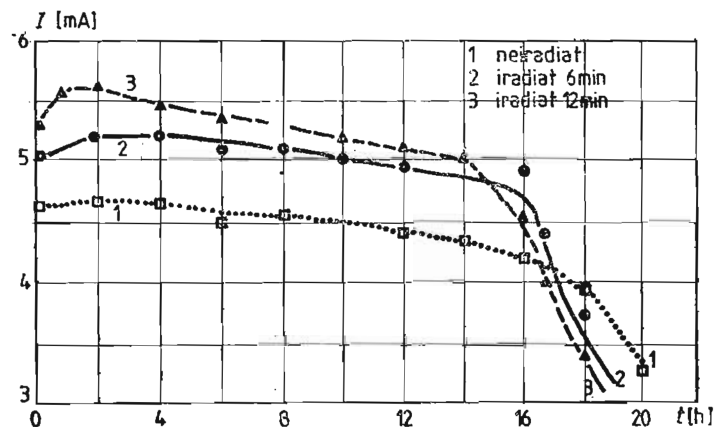


Fig. 2.25. Caracteristicile de descărcare ale pilei Daniell-Jacobi la iradierea cu laser [28—29].

parația cu caracteristicile din figura 2.23 este concludentă. Iradierea cu laser timp de 6 min corespunde, însă, ultrasonării timp de 12 min [29—30]. Capacitatea de debitare la o iradiere timp de 6 min este $C = 0{,}081$ Ah, valoare apropiată

de $C = 0,07$ Ah, cît s-a obţinut la pila cu sulfat de cupru ultrasonat. Relaţiile (2.98) şi (2.99) se verifică foarte bine experimental în acest caz.

Colectivul de la Universitatea din Braşov, care a efectuat aceste cercetări, a tras concluzia că acţiunea radiaţiei laser asupra soluţiilor de electroliţi dă efecte identice cu efectele ultrasonice. Această concluzie a fost confirmată în 1973 de H. Stahl, care a ajuns la acelaşi rezultat prin alte metode, precizînd de asemenea că acţiunea radiaţiei laser asupra lichidelor induce în acestea ultrasunete [34].

Efectul ultrasunetelor a mai fost studiat şi asupra pilelor de concentraţie cu $CuSO_4$, obţinîndu-se creşteri ale t.e.m.; asupra pilei cu $AgNO_3$ s-a obţinut un efect invers [37, 38].

BIBLIOGRAFIE

1. **W. Nernst,** *Traité de chimie générale. Transformation de la matière et de l'énergie,* Paris, 1923.
2. **A. N. Frumkin, V. S. Bagoţki, I. Jofa, B. N. Kabanov,** *Cinetica proceselor electrodice,* Energhetika, Leningrad, 1954.
3. **G. Niac, E. Schönberger,** *Chimie fizică,* vol. 3, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.
4. **T. Erdey-Gruz, G. Schay,** *Chimie fizică teoretică* (trad. din l. ungară), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1958.
5. **E. Yeager,** *Acousto-electrochemical Effects in Electrode Systems,* „Tech. Rept.", 22, 1959, AD-119, 279.
6. **J. Royon,** *Contribution a l'étude du courant d'echange par les radioindicateurs,* „J. Rech. A. N. R. Sci.", 49, 1959, 289.
7. **L. Oniciu,** *Chimie fizică. Electrochimie,* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1974.
8. **I. Brenet,** *Quelques problèmes généraux relatifs aux générateurs electrochimiques,* „Rev. Gén. d'Électricité", 72, 2, 1963, 111.
9. **M. A. Dasoian,** *Surse de curent chimice,* Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964.
10. **H. Fruhling,** *Cours d'électricité,* Dunod, Paris, 1966.
11. **R. Durand, J. Anossi, M. J. Barbier,** *Mise en oeuvre des méthodes d'impultions galvanostatiques rapides: détermination de la résistence de transfert de charge,* „Electrodinamica Acta", 19, 1974, 207.
12. **I. Geard, G. Gerbier, J. P. Gabano,** *A Determination of the Internal Resistence of Leclanché-type cells,* „Rev. Gen. d'Electricité", 2, 1963, 111.
13. **V. A. Kireev,** *Chimie fizică* (trad. din l. rusă), Ed. Tehnică, Bucureşti, 1960.
14. **Şt. Procopiu,** *Potentiel du mouvement d'une électrod de fer en rotation dans les solution de sels,* „Ann. Sci. Univ. Jassy", 7, 1912, 224.
15. **Şt. Procopiu,** *Sur le role du cathion dans la force électromotrice de mouvement,* „J. ch. phys.", 27, 1930, 29; 34, 1937, 236.
16. **Şt. Procopiu, R. Vasiliu,** *Potentiel de mouvement d'une électrod de fer, en rotation dans les solutions de ses sels,* „Ann. Sci. Univ. Jassy", Première section, tome XXXI, 1948, 5.
17. **Th. Ionesco, R. Cernatesco,** *Les piles de Mr. Vasilesco-Karpen et la Théorie de Nernst,* „Bull. de la Sect. Sci. de l'Academie Roumaine", 5/6, 1923.
18. **N. Vasilescu-Karpen,** *Fenomene şi teorii noi în electrochimie şi chimie fizică,* Ed. Academiei, Bucureşti, 1957.
19. **V. Gheorghiu,** *F.e.m. produsă prin mişcarea electronilor în diferite soluţii. Variaţia fenomenului în funcţie de concentraţie, timp şi presiunea gazelor solvite,* teză de doctorat, fac. de fizică, Universitatea din Bucureşti, 1933, Bibl. 2587.
20. **S. Bruckenstein,** *Calculation of Diffusion Coeficients from Rotating Disk Electrode Data,* „J. Electrochem. Soc.", 122, 9, 1975.
21. **Şt. Vădeanu, F. Kelemen,** *Acţiunea cîmpului ultrasonic asupra potenţialului de electrod al metalelor în soluţii acide şi comparaţia cu potenţialul de mişcare. Metode ultrasonice de măsurare şi control,* Comisia de acustică a Academiei R.S.R., vol. IV, Bucureşti, 1965, 35.
22. **H. S. Kochergin, N. Terpilovskij, J. G. Vjaseleva,** *Étude de la disolution anodique de* Cu *dans le champs ultrasonore,* „Zur. Fiz. Khimii", 35, 1961, 917.
23. **J. Guitton,** *Actions des ultrasons sur la formation de la passivité par polarisation anodique,* „Compt. Rend.", 246, 1958, 5, 766.
24. **I. Gavrilă,** *Studiul generatoarelor chimice de energie electrică cu ajutorul ultrasunetelor,* teză de doctorat, fac. de fizică, Universitatea din Bucureşti, 1971.
25. **I. Gavrilă, N. Ionaşcu,** *Influenţa ultrasunetelor asupra elementelor Leclanché şi Grenet,* „Electrotehnica", 2, 1967, 65.
26. **I. Gavrilă,** *Modificarea caracteristicilor electrice ale elementelor Grenet sub acţiunea ultrasunetelor,* „Rev. Fiz. Ch.", seria A, 8, 1968, 304.
27. **V. Mihu, I. Gavrilă, C. Costea,** *Modificarea unor proprietăţi fizice şi chimice ale soluţiilor de* $CuSO_4$, *sub acţiunea cîmpului ultrasonic,* „Bul. Inst. Politeh. Bv.", vol. XI, seria B, 1969, 27.
28. **V. Mihu, I. Gavrilă,** *Modification des caractéristiques de la pile Daniell-Jacobi sous l'action des ultrasons,* „Ann. Univ. Bucureşti", seria fizică, 1969, 43.
29. **I. Gavrilă,** *Contribuţii la studiul elementului Daniell-Jacobi cu ajutorul ultrasunetelor,* A II-a Conferinţă de ultraacustică aplicată, Academia R.S.R., 1968, Lucr. şt. nr. 2, Inst. Pedagogic Braşov, 1970, 55.
30. **I. Gavrilă, G. Munteanu, M. Bodea,** *Acţiunea radiaţiei laser asupra soluţiilor apoase de sulfat cupric,* „Bul. Inst. Polit. Bv.", seria B, 1971, 287.
31. **I. Gavrilă, R. Viseroiu,** *Influenţa ultrasunetelor asupra soluţiilor de* $CuSO_4$, NaCl, NaOH, „Bul. Univ. Bv.", seria C, vol. XIII, 1972, 99.
32. **I. Gavrilă,** *Dependenţa f.e.m. a celulei Daniell-Jacobi de durata de ultrasonare,* „Bul. Univ. Bv.", seria C, vol. XIV, 1972, 91.

33. **I. Gavrilă**, *Contribution to the Study of Galvanic Cells with Ultrasonics Treated Electrolyte*, XV-th International Conference on Acoustics Ultrasound, II, Praha, 1976, 155.

34. **H. Stahl**, *Untersuchungen an laserinduzierten Ultraschallwellen*, Fachbereich Physik der Technischen Universität zur Verleihung des akademischen Grades Doktor-ingenieur, genehmigte Disertation, Berlin, 1973.

35. **I. Gavrilă, M. Pitiș, Gh. Pitiș**, *Contribuții la studiul pilelor Daniell-Jacobi*, „Bul. C.I.T. Bv.", 1981–1982, 20.

36. **A. Stieger**, *Elektrochemie. I-Teil. Theoretische Grundlagen*, Reischer, Zürich, 1942.

37. **I. Gavrilă, N. Ionașcu**, *Acțiunea ultrasunetelor asupra pilelor de concentrație*, „Rev. fiz. ch.", seria A, 10, 1966, 376.

38. **C. Șerban, I. Dăbală, D. Ausländer, E. Constantin**, *Acțiunea ultrasunetelor asupra pilelor de concentrație*, A II-a Conferință de ultraacustică aplicată, Academia R.S.R., 1968.

Capitolul 3

ACUMULATOARE ELECTRICE CU PLUMB

§ 3.1. Teoria proceselor de electrod

Acumulatoarele electrice sînt pile reversibile formate dintr-un grup de electrozi de specia întîi și dintr-un alt grup de electrozi de specia a doua.

Acumulatorul cu plumb are electrodul pozitiv format din PbO_2, iar electrodul negativ din plumb spongios, ambii introduși în soluție apoasă de acid sulfuric. Lanțul electrochimic se poate scrie sub forma

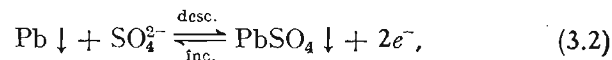


$$(+)PbO_2|(C_{eq})\ H_2SO_4|Pb(-). \qquad (3.1)$$

De la prima prezentare de către inventatorul Planté, la Academia de Științe din Paris (1860), și pînă în prezent, acumulatorul cu plumb a suferit multe perfecționări și — fiind considerat cea mai economică sursă chimică de curent electric — a căpătat cea mai largă răspîndire.

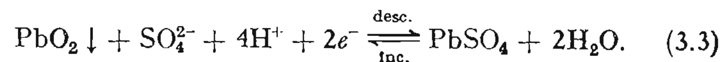
Acumulatorul cu plumb prezintă caracteristici superioare altora cumulatoare. T.e.m. are valori mai ridicate ($E=2{,}035$ V), iar tensiunea de la borne în timpul descărcării este constantă, pentru diferite valori ale intensității curentului electric. Reacțiile care au loc la electrozi în timpul debitării curentului electric sînt cele din teoria dublei sulfatări, care descrie procesele de oxidare și de reducere ce au loc în acumulatorul cu plumb.

La electrodul negativ procesele chimice sînt descrise prin reacția



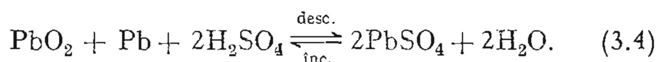
$$Pb\downarrow + SO_4^{2-} \underset{\hat{\text{i}}\text{nc.}}{\overset{\text{desc.}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4\downarrow + 2e^-, \qquad (3.2)$$

iar la electrodul pozitiv prin reacția



$$PbO_2\downarrow + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \underset{\hat{\text{i}}\text{nc.}}{\overset{\text{desc.}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4 + 2H_2O. \qquad (3.3)$$

Procesul global de producere a curentului electric este dat de însumarea proceselor care se desfăşoară la ambii electrozi:

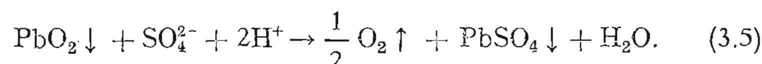


$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\hat{i}nc.}{\overset{desc.}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O. \qquad (3.4)$$

La descărcare pe ambii electrozi are loc formarea de $PbSO_4$, datorită atît reducerii PbO_2 la electrodul pozitiv, cît şi oxidării plumbului spongios la electrodul negativ. Prin încărcarea acumulatorului are loc fenomenul invers: formarea de PbO_2 la electrodul pozitiv şi de plumb spongios la electrodul negativ.

Studiul detaliat al proceselor care se desfăşoară la electrozi pun în evidenţă o serie de calităţi, ale acumulatorului cu plumb, necesare producerii curentului electric.

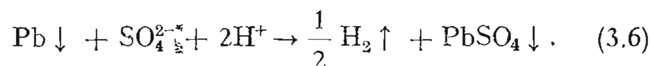
Datorită valorii mari a potenţialului electrodului pozitiv ($\varphi_{PbO_2/PbSO_4} = 1,7$ V) faţă de potenţialul $\varphi_{O_2/H_2O} = 1,23$ V (pentru $pH = 0$), apa este oxidată prin PbO_2, cu degajare de oxigen:



$$PbO_2\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow \frac{1}{2}O_2\uparrow + PbSO_4\downarrow + H_2O. \qquad (3.5)$$

Desfăşurarea lentă a reacţiei (3.5) permite existenţa, în prezenţa apei, a bioxidului de plumb în stare metastabilă.

Potenţialul standard al electrodului negativ fiind mai mic decît potenţialul de reducere al apei în mediul acid ($\varphi_{Pb/PbSO_4} = -0,3$ V), soluţia apoasă de H_2SO_4 atacă electrodul de plumb cu degajare de hidrogen:



$$Pb\downarrow + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow \frac{1}{2}H_2\uparrow + PbSO_4\downarrow. \qquad (3.6)$$

Reacţia (3.6) se desfăşoară de asemenea lent, deoarece degajarea hidrogenului polarizează electrodul de plumb, astfel că acesta este foarte puţin atacat de electrolit.

Solubilitatea sulfatului de plumb în electrolit este neglijabilă. Cum ionul de sulfat, din punct de vedere practic, nu este complexant, concentraţia de Pb (II) în soluţie nu poate fi mărită prin formarea de complecşi. Electrodul $PbSO_4/Pb$ este un veritabil electrod de specia a doua.

Solubilitatea bioxidului de plumb sub formă de ioni Pb^{4+} este foarte mică în soluţia apoasă de acid sulfuric. Se apreciază că ionii de Pb^{4+} ajung la concentraţia de $5 \cdot 10^{-9}$ mol/l pentru $pH = 0$ şi foarte puţin mai mare la concentraţii mari ale acidului sulfuric; solubilitatea este însă, şi în acest caz, suficient de mică, ceea ce explică inexistenţa, practic, a transportului de plumb de la electrodul pozitiv la electrodul negativ. Chiar dacă există un oarecare transport de ioni, acesta este foarte mic, deoarece electrozii acumulatorului au la bază acelaşi metal, plumbul.

Alte proprietăţi care contribuie la buna funcţionare a acumulatorului cu plumb constau în faptul că: sistemele $PbSO_4/Pb$ şi $PbO_2/PbSO_4$ sînt rapide; sulfatul de plumb format nu pasivizează electrozii; bioxidul de plumb (PbO_2) este semiconductor cu o conductibilitate electrică ridicată la temperatura electrolitului din acumulator; reacţiile chimice se pot desfăşura în toată grosimea electrozilor fără a fi nevoie să se adauge substanţe bune conducătoare de electricitate în pasta activă a electrodului pozitiv.

Mecanismul procesului producător de curent electric, descris prin reacţia (3.6), este explicat de Dasoian [1] printr-o schemă deosebit de sugestivă. La descărcare se porneşte de la cei doi electrozi Pb şi PbO_2 şi de la o concentraţie maximă a electrolitului H_2SO_4, ajungîndu-se în final ca cei doi electrozi să se transforme — conform reacţiei (3.4) — în $PbSO_4$ cu o cantitate mare de apă în electrolit (fig. 3.1a), adică electrolitul ajunge la o concentraţie minimă de H_2SO_4. La încărcarea acumulatorului, sub acţiunea curentului electric de-

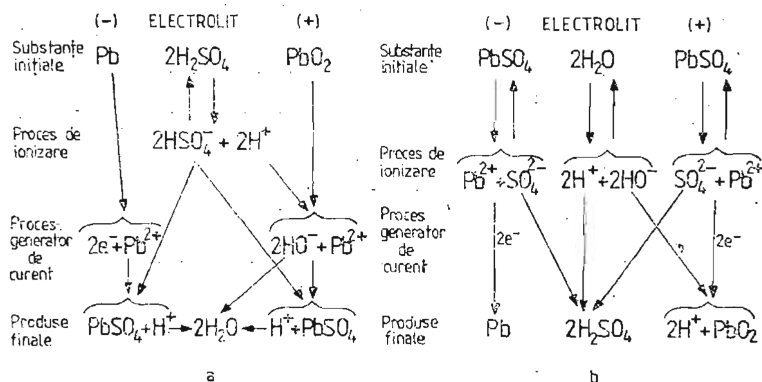


Fig. 3.1. Mecanismul producerii curentului electric în acumulatoarele cu plumb [1]: a) la încărcare; b) la descărcare.

sens invers curentului de debitare, datorită procesului de difuzie, are loc refacerea electrozilor pozitiv (PbO_2) şi negativ (Pb), precum şi creşterea concentraţiei de acid sulfuric (fig. 3.1b).

3.2. Caracteristicile electrice ale acumulatoarelor

3.2.1. Tensiunea electromotoare

Ca la orice pilă galvanică reversibilă, caracteristicile electrice ale acumulatoarelor stabilesc parametrii de funcționare ai acestora, respectiv ai procesului producător de curent electric. Numeroși cercetători au fundamentat studiul acumulatoarelor electrice stabilind condițiile de funcționare în funcție de caracteristicile acestora [1, 3—4, 7—8, 10—12].

Tensiunea electromotoare este prezentată ca diferența dintre potențialele electrozilor acumulatorului, conform relației (2.18), adică în cazul cînd circuitul exterior este deschis (cînd nu circulă curent prin circuit).

Dacă se ține seama de activitățile componenților care participă la producerea curentului electric, rezultă relația generală

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF}\ln \pi a_i^{\alpha_i \beta_i}. \tag{3.7}$$

E este valoarea standard a t.e.m. pentru $a_i = 1$; z este valența; α_i este un coeficient a cărui valoare pentru produsele inițiale este $\alpha_i = -1$, iar pentru produsele finale $\alpha_i = 1$; β_i sînt coeficienții stoechiometrici din ecuația (3.4), $F = 96\,500$ C, T este temperatura exprimată în scara Kelvin, iar R constanta gazelor perfecte.

Pentru acumulatorul cu plumb relația (3.7) are forma

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F}\ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}. \tag{3.8}$$

Aplicînd relația Gibbs-Helmholtz din termodinamică, se poate scrie pentru t.e.m. relația

$$E = \frac{JQ}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \tag{3.9}$$

unde $J = 4{,}1819$ J/cal, iar valoarea coeficientului de temperatură, în condițiile în care $a_{H_2SO_4}/a_{H_2O} = 1$, este $(\partial E/\partial T)_p = 0{,}00131$ V/grd.

T.e.m. depinde de concentrația c (fig. 3.3) și de conductibilitatea electrică a electrolitului. Cum aceasta din urmă scade de la o anumită concentrație (fig. 3.2), la utilizarea electrolitului în acumulator este necesar să se țină seama de această scădere. Conductibilitatea electrică maximă se obține pentru concentrația de 33% H_2SO_4 (fig. 3.2).

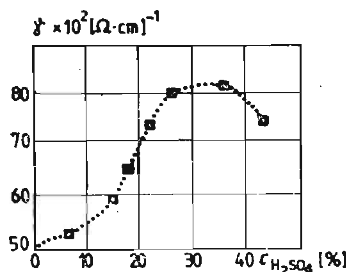


Fig. 3.2. Variația conductibilității electrice a soluției de H_2SO_4 în funcție de concentrație, la temperatura de 25°C.

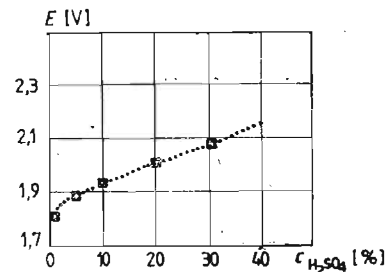


Fig. 3.3. Variația t.e.m. a acumulatorului cu plumb în funcție de concentrația soluției de H_2SO_4 [1].

Valoarea t.e.m. a acumulatorului cu plumb, determinată pe cale teoretică, este $E = 2{,}035$ V, iar cea determinată experimental este $E = 2{,}014$ V, deci, după cum se vede, între valoarea teoretică și cea experimentală există doar o diferență minimă, neînsemnată.

Rezistența interioară este o sumă de trei termeni: rezistența de polarizare, rezistența care apare datorită micșorării concentrației electrolitului în timpul descărcării acumulatorului, precum și rezistențele $\Sigma r_i'$ pe care le introduc electrozii și electrolitul (datorită porozității masei active, datorită aderenței electrozilor etc.):

$$r(t) = \frac{E_p}{I} + r_c(t) + \sum_{i=1}^{n} r_i', \tag{3.10}$$

unde E_p este tensiunea contraelectromotoare care apare în circuitul interior datorită polarizării electrozilor.

Rezistența interioară este foarte mică ($r \approx 10^{-2}$ Ω) și crește la terminarea încărcării, datorită polarizării electrozilor prin apariția la suprafața acestora a bulelor de oxigen și, respectiv, de hidrogen; spre sfîrșitul descărcării rezistența interioară crește iarăși, datorită micșorării concentrației electrolitului și apariției pe electrozi a sulfatului de plumb, ceea ce duce la micșorarea rapidă a tensiunii la borne.

3.2.2. Tensiunea de la borne

Tensiunea de la bornele acumulatorului depinde de mai mulți factori importanți și variază cu timpul, crescător la încărcare și descrescător la descărcarea acumulatorului.

Tensiunea de încărcare U_i se poate exprima prin relația

$$U_i = E + E_p + r_{c_i} I_i, \qquad (3.11)$$

iar tensiunea de descărcare U_d prin relația

$$U_d = E - E_p - r_c I_d, \qquad (3.12)$$

unde I_i și I_d sînt intensitățile curentului de încărcare și, respectiv, de descărcare, iar r_{v_i} și r_{c_d} rezistențele interioare produse de polarizarea de concentrație.

Valoarea medie a tensiunii de la borne se poate determina din relația

$$U = \frac{1}{T}\int_0^t U(t)\,dt \quad \text{sau} \quad U = \frac{\sum_{i=1}^{n} U_i}{n}. \qquad (3.13)$$

În cazul cînd circuitul este deschis, tensiunea de la bornele acumulatorului este egală cu t.e.m.

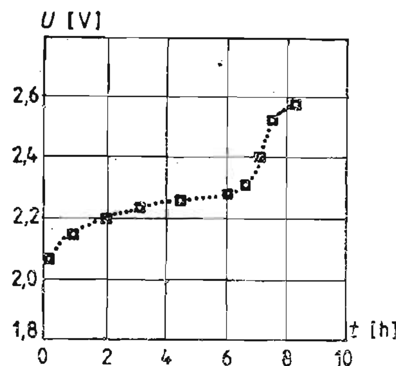


Fig. 3.4. Variația tensiunii de la borne în funcție de timpul de încărcare.

Încărcînd acumulatorul la intensitate constantă ($I =$ $=$const), variația funcției $U_i = U_i(t)$ este (fig. 3.4) monoton crescătoare la începutul încărcării, în timpul cînd în in-

teriorul electrozilor are loc procesul de difuzie. Cînd procesul de regenerare a maselor active se apropie de sfîrșit, tensiunea de încărcare crește datorită polarizării electrozilor. De la o

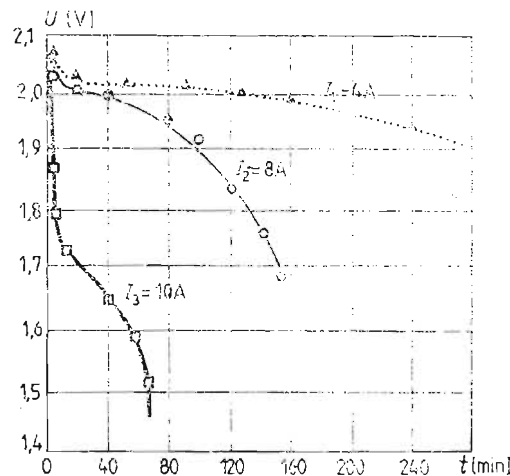


Fig. 3.5. Caracteristicile de descărcare $U =$ $= U(t)$ ale acumulatorului Le 2 ($C_n = 24$ Ah).

anumită valoare începe electroliza apei, cu o degajare de H_2 la electrodul de Pb și O_2 la electrodul de PbO_2 (electroliza apare la o tensiune de 2,5 V).

Tensiunea de la borne în timpul descărcării variază după funcția $U = U(t)$. Panta curbei depinde de mărimea intensității curentului de descărcare. Pentru intensități mici de curent panta este lină, iar timpul de descărcare mare. Pentru valori mari ale intensității panta devine abruptă, iar descărcarea se efectuează într-un timp mai scurt (fig. 3.5).

La descărcarea prin intensități mari de curent, densitatea curentului este mare și poate provoca creșterea polarizării electrozilor, fapt care poate duce la întreruperea oxidării anodice a metalului și la degajarea de O_2, ceea ce echivalează cu pasivizarea electrozilor. De aceea, la acumulatoarele destinate pentru curenți mari de descărcare, se măresc mult, din construcție, suprafețele active ale electrozilor.

Variația tensiunii de lucru poate fi exprimată prin caracteristica tensiune-curent $U = U(I)$. În figura 3.6 este reprezentată caracteristica $U = U(I)$ a unui acumulator cu $C_n = 44$ Ah. Panta acestei curbe este determinată de re-

zistența interioară a acumulatorului, dată de relația (2.39). Mărimea rezistenței poate fi calculată conform relației

$$r = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} [\Omega]. \tag{3.14}$$

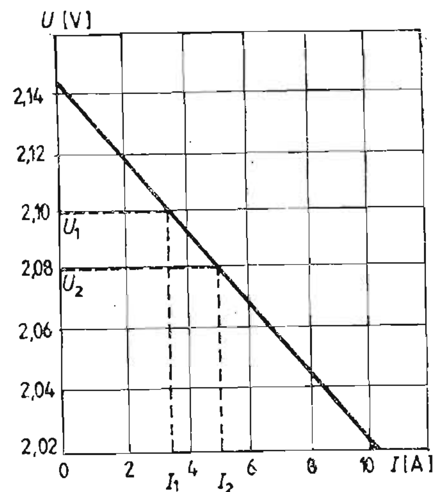


Fig. 3.6. Caracteristica $U = U(I)$ a unei baterii de pornire a autovehiculelor (12 V/44 Ah).

Tensiunea finală de descărcare se alege în funcție de condițiile de exploatare. La descărcări prin densități mici de curent, tensiunea limită este de 1,8 V. Sub această valoare, continuarea descărcării poate provoca sulfatări ireversibile. La descărcări prin densități mari de curent, tensiunea limită poate ajunge și pînă la 1,3 V, în aceste condiții revenirea la normal realizîndu-se rapid.

3.2.3. Capacitatea de debitare

Capacitatea de debitare caracterizează acumulatorul din punctul de vedere al cantității de electricitate pe care o poate acumula și debita apoi la descărcare. Funcționînd reversibil, acumulatoarele electrice se caracterizează prin capacitatea de încărcare

$$C_i = \int_0^t I_i(t)\,\mathrm{d}t \tag{3.15}$$

și prin capacitatea de debitare a curentului electric

$$C = \int_0^t I(t)\mathrm{d}t, \tag{3.15'}$$

unde I_i și I sînt intensitățile curenților de încărcare și, respectiv, de descărcare. Dacă intensitatea curentului de debitare este constantă, capacitatea de debitare este dată de relația

$$C = t\sum_{i=1}^{n} \frac{I_i}{n}. \tag{3.16}$$

Capacitatea de debitare depinde de factorii care determină funcționarea acumulatorului, în special de suprafața activă a electrozilor și de densitatea curentului de descărcare.

La descărcarea acumulatorului prin curenți de intensități mici procesul de difuzie se poate desfășura intens și cu ușurință, pînă în profunzimea electrozilor de plumb, fapt care asigură un schimb de substanță aproape complet între electrolit și plăcile de plumb, prelungind durata de descărcare. Aceasta are ca efect creșterea capacității de debitare a acumulatorului.

Descărcarea cu intensități mari de curent electric duce la creșterea polarizării electrozilor, ceea ce limitează procesul de difuzie și duce la transformarea parțială a masei active. Din această cauză apare o sulfatare accentuată a suprafeței electrozilor și, drept urmare, o descreștere rapidă a tensiunii la borne. În consecință, capacitatea de debitare a acumulatorului se micșorează.

În figura 3.7 sînt prezentate caracteristicile $U = U(C)$, obținute la descărcarea cu intensitate constantă a unui acumulator static Le 2 cu $C = 24$ Ah, pentru valorile $I_1 = 4{,}5$ A, $I_2 = 8$ A și $I_3 = 10$ A. Se poate constata micșorarea capacității de debitare a elementului cu creșterea intensităților de descărcare, ajungîndu-se respectiv la $C_1 = 23$ Ah, $C_2 = 19$ Ah și $C_3 = 11$ Ah.

Ținînd seama de aceste caracteristici, la acumulatoarele utilizate pentru tracțiune s-a urmărit reducerea dependenței capacității de debitare de intensitatea curentului de descărcare. Pentru aceasta construcția electrozilor a fost realizată astfel, încît să reziste unei polarizări mari la descărcare, iar plăcile din care sînt formați electrozii au fost construite cît mai subțiri posibil și așezate la distanțe minime între ele. Cu toate acestea nu s-a putut înlătura total dependența capacității de intensitatea curentului de descărcare. În fi-

gura 3.8 sînt reprezentate caracteristicile de descărcare $U = U(t)$ ale unui element de acumulator de tracțiune Fulman, pentru mai multe valori constante ale intensității curentului ($I_1 = 20$ A, $I_2 = 40$ A, $I_3 = 65$ A, $I_4 = 100$ A).

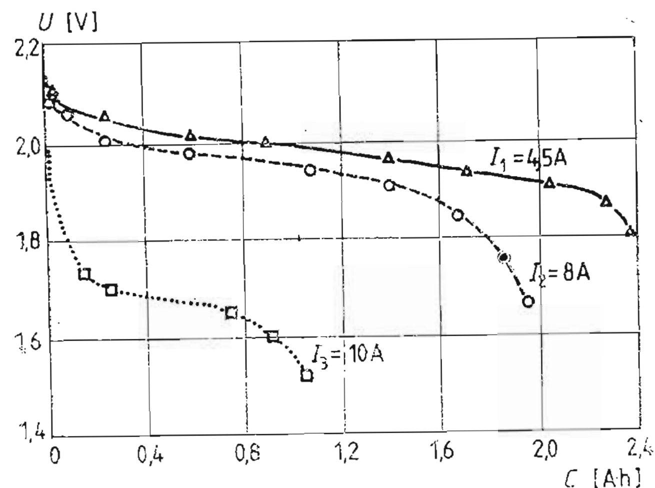


Fig. 3.7. Caracteristicile $U = U(C)$, de descărcare, ale acumulatorului Le 2.

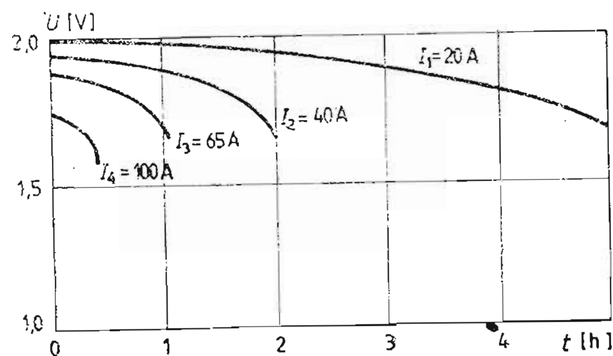


Fig. 3.8. Caracteristicile de descărcare ale acumulatorului de tracțiune Fulman.

Capacitatea de debitare C a unui acumulator la descărcarea printr-o intensitate de curent electric I se poate determina, dacă se cunoaște valoarea capacității C_1 a acumulatorului respectiv, la descărcarea cu intensitatea de curent I_1, aplicîndu-se formula lui Peickert [1]:

$$I^z t = k, \tag{3.17}$$

unde z și k sînt constante.

Determinarea constantei z, la fiecare tip de acumulator, se poate face în cazul cînd se cunosc cîte două valori ale capacității și ale curentului de debitare. Stabilind valoarea constantei z, capacitatea de debitare a acumulatorului, pentru o anumită valoare a intensității curentului de descărcare, se poate calcula cu ajutorul relației [1]:

$$C_x = C\left(\frac{I}{I_x}\right)^{z-1}. \tag{3.18}$$

Capacitatea debitată de un acumulator electric cu plumb descrește cu creșterea intensității curentului de descărcare, conform relației (3.17). În figura 3.9 este prezentată dependența — de intensitatea curentului de descărcare — a capacității de debitare a unui acumulator static de tip Le 3 ($C_n = 36$ Ah, $t = 35$°C).

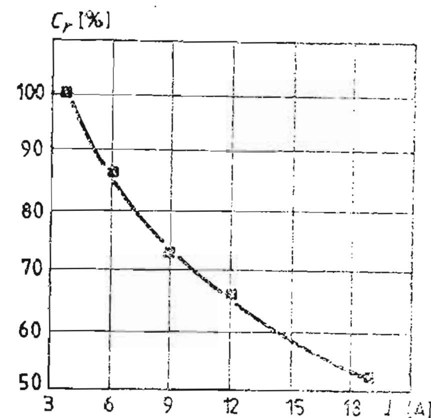


Fig. 3.9. Caracteristica $C = C(I)$ a acumulatorului Le 3, reprezentată conform relației lui Peickert [3].

La descărcarea printr-o rezistență constantă cu o mărime a intensității curentului variabilă în timp, pentru calculul capacității se va introduce valoarea medie a intensității sau se integrează mărimea curentului în timp conform re-

lațiilor (3.16) și, respectiv, (3.15'). Capacitatea se poate determina experimental conectînd în serie, în circuitul de descărcare, aparate speciale pentru determinarea cantității de electricitate (coulombmetre). Cele mai răspîndite sînt coulombmetrele bazate pe fenomene electrochimice (coulombmetrul cu mercur determină cantitatea de electricitate după volumul care se separă, coulombmetrul cu cupru — după masa de cupru depusă la catod etc.).

Capacitatea nominală a unui acumulator reprezintă cantitatea de electricitate pe care acesta trebuie s-o debiteze în regimul de lucru indicat de întreprinderea constructoare. Capacitatea factică a acumulatorului depășește de obicei cu 10—20% capacitatea sa nominală.

Mărimea capacității de debitare este determinată de cantitatea substanțelor active de pe electrozi, de echivalenții electrochimici ai acestora, de suprafața activă a electrozilor și de coeficienții de utilizare.

Capacitatea teoretică a unui electrod este egală cu masa substanței împărțită la echivalentul electrochimic respectiv. De regulă capacitatea reală nu atinge valoarea calculată. Această diferență se datorește desfășurării incomplete a procesului de difuzie în timpul descărcării, ceea ce face ca utilizarea substanțelor active să fie incompletă, precum și prezenței unor procese secundare în electrozi.

Coeficientul de utilizare a substanței active, α, este determinat de raportul dintre capacitatea debitată C și capacitatea calculată C_c:

$$\alpha = \frac{C}{C_c} \cdot 100\ [\%]. \tag{3.19}$$

Coeficientul α depinde de tipul de substanță activă și de porozitatea acesteia, de regimul de exploatare și de construcția electrozilor.

Capacitatea de debitare a acumulatorului crește cu numărul de cicluri încărcare-descărcare, deoarece întreprinderea producătoare nu execută totdeauna operațiile de formare electrochimică pînă la valoarea nominală din cauza corodării inutile a electrozilor, precum și din diferite alte motive [3]. Atingerea capacității nominale se realizează în regimul de lucru al acumulatorului după mai multe cicluri încărcare-descărcare.

3.3. Energia acumulatorului

Energia electrică debitată de acumulator se determină făcînd produsul dintre tensiunea de descărcare și capacitatea dată:

$$W = UC, \tag{3.20}$$

sau, dacă se ține seama de relația (3.14),

$$W = \int_0^t U(t)\, I(t)\, \mathrm{d}t. \tag{3.21}$$

Pentru determinări experimentale se utilizează de obicei relația

$$W = \frac{\sum_{i=1}^{n} U_i \cdot \sum_{j=1}^{m} I_j}{nm}\, t, \tag{3.22}$$

sau

$$W = Pt. \tag{3.23}$$

În timpul funcționării acumulatorului, la descărcarea printr-o rezistență constantă, variază atît tensiunea de la borne, cît și intensitatea curentului. În acest caz $P = P(t)$,

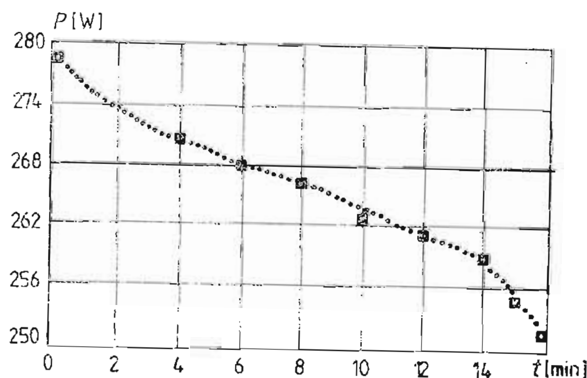


Fig. 3.10. Caracteristica $P = P(t)$ a unui acumulator de tracțiune de tip PAS (intensitatea curentului de descărcare: 150 A).

iar limita de funcționare este stabilită de condițiile de lucru. În figura 3.10 este prezentată variația puterii în funcție de timpul de descărcare a unui acumulator de tracțiune cu

$C_n = 220$ Ah (tip PAS). Aria cuprinsă între curba $P = P(t)$ și axele de coordonate este numeric egală chiar cu energia debitată de acumulator.

Puterea descrește cu descreșterea tensiunii la bornele acumulatorului (fig. 3.10), deci pentru determinarea ei nu este suficientă numai valoarea medie a tensiunii — cum se prezintă în tratatele de specialitate —, ci este absolut necesară și stabilirea valorii minime pentru regimul de lucru considerat.

Densitatea de capacitate electrică și densitatea de energie debitată, sau energia specifică, reprezintă caracteristici importante ale acumulatoarelor electrice, mai ales pentru acumulatoarele portabile și de tracțiune. Orientarea, în construcția acumulatoarelor, după aceste caracteristici impune o eficiență mai mare pentru constructori, dat fiind faptul că viteza și randamentul vehiculelor respective depinde nemijlocit de masa lor.

Densitatea de capacitate (densitatea specifică) c_s este dată de raportul dintre capacitatea de debitare și masa acumulatorului:

$$c_s = \frac{C}{m} = \frac{\int_0^t I(t)\,dt}{m} \text{ [Ah/kg]}. \qquad (3.24)$$

Energia specifică este dată de raportul

$$w_s = \frac{W}{m} = \frac{\int_0^t U(t)I(t)dt}{m} \text{ [Wh/kg]}. \qquad (3.25)$$

Creșterea capacității specifice și a energiei specifice debitate se pot obține prin mărirea masei active a acumulatorului, prin micșorarea distanței dintre electrozi, ca și prin reducerea grosimii acestora, prin utilizarea unor materiale ușoare pentru bacuri și izolatoare etc. Teoretic densitatea de energie la acumulatorul cu plumb trebuie să aibă valoarea $w_s = 170$ Wh/kg, în timp ce experimental se obține o densitate de energie cuprinsă între 10 Wh/kg, la descărcări cu intensități mari de curent, și 35 Wh/kg, la descărcări cu intensități mici de curent [2], realizîndu-se doar cel mult 20% din prevederile teoretice.

O altă caracteristică o reprezintă puterea specifică p_s care este dată de raportul dintre puterea acumulatorului și masa sa:

$$p_s = \frac{P}{m} = \frac{U(t)I(t)}{m} \text{ [W/kg]}, \qquad (3.26)$$

mărime importantă pentru acumulatoarele utilizate în regimuri grele de exploatare.

Pentru a realiza acumulatoare cu puteri specifice maxime se caută să se utilizeze electrozi subțiri, de grosime aproape neglijabilă, și foarte apropiați între ei. În acest mod capacitatea depinde într-o măsură mai mică de intensitatea de descărcare.

3.4. Randamentul

Randamentul reprezintă gradul de utilizare a cantității de electricitate acumulate (încărcate) și se exprimă prin raportul dintre capacitatea debitată și capacitatea încărcată:

$$\eta_C = \frac{\int_0^t I(t)dt}{\int_0^{t_i} I_i(t)dt} \cdot 100 \text{ [\%]}. \qquad (3.27)$$

Randamentul de curent sau de capacitate depind de construcția acumulatorului și de regimul de încărcare-descărcare. Pentru acumulatoarele cu plumb randamentul are valori cuprinse între 94% și 98%. Diferența de cantitate de electricitate care apare între încărcare și descărcare este distribuită pentru desfășurarea unor procese chimice laterale și pentru electroliza apei, fenomen care apare inevitabil către sfîrșitul încărcării.

Randamentul energetic se poate exprima prin raportul

$$\eta_W = \frac{\int_0^t U(t)I(t)dt}{\int_0^{t_i} U_i(t)I_i(t)dt}. \qquad (3.28)$$

Randamentul energetic este mai mic decît randamentul de curent și depinde în mai mare măsură de regimul încărcare-descărcare, care influențează puternic tensiunea de la borne. Valoarea randamentului energetic este $\eta_W = 80\%$.

3.5. Autodescărcarea acumulatoarelor

Un acumulator încărcat, dar lăsat nefolosit, își pierde treptat din capacitate. Procesul de autodescărcare se datorește în special interacțiunii dintre substanțele active și electrolit, precum și dintre acestea și materialele metalice care alcătuiesc grătarul plăcilor și conexiunile dintre ele.

Din numeroasele cercetări efectuate [1—4, 7—8] s-a ajuns la concluzia că autodescărcarea electrodului pozitiv se datorește reducerii spontane a bioxidului de plumb în sulfat de plumb cu degajare de oxigen, pe de o parte, precum și prezenței unor substanțe străine în compoziția electrodului sau în electrolit. Hidrogenul degajat la electrodul negativ difuzează încet spre electrodul de PbO_2, participînd astfel la procesul de autodescărcare.

La electrodul negativ autodescărcarea este determinată cu precădere de autodizolvarea plumbului spongios, accelerată de prezența unor substanțe străine.

Desfășurarea proceselor chimice de autodescărcare, în acumulatorul ținut în stare de nefolosință, are loc cu o viteză care reduce capacitatea nominală cu 1—2% pentru fiecare zi, începînd de la terminarea încărcării.

Autodescărcarea acumulatoarelor complet încărcate nu trebuie să depășească anumite limite, stabilite de normele în vigoare, care reprezintă în procente scăderea capacității elementului de acumulator la autodescărcare pentru un anumit număr de zile de neutilizare.

Acumulatoarele livrate de întreprinderi prezintă de obicei o autodescărcare mai mică. În tabelul 3.1 sînt prezentate pierderile admisibile, prin autodescărcare, din capacitatea nominală [4], în comparație cu pierderile determinate experimental la un acumulator static de tip Le 3 [12].

Coeficientul de autodescărcare, C_n, se determină cu ajutorul relației

$$C_n = \frac{C_n - C}{NC_n} \cdot 100 \ [\%], \qquad (3.29)$$

C_n fiind capacitatea nominală pe care o are acumulatorul la utilizare — imediat după terminarea încărcării — la intensitatea nominală, iar C capacitatea măsurată după N zile de nefolosință.

Tabelul 3.1

Durata de neutilizare, în zile (a 24 h)	Pierderea din capacitatea nominală [%]		Observații
	admisibilă	rezultată experimental	
0	0	0	Acumulatorul experimentat Le 3
3	6,0	7,0	
6	11,3	—	
15	22,5	—	
16	—	13,0	
20	—	16,0	
30	30,0	19,0	

Cercetările efectuate asupra autodescărcării acumulatoarelor cu plumb au stabilit procedee de micșorare a coeficientului de autodescărcare prin înlăturarea unora dintre cauzele care provoacă acest fenomen, de exemplu prin introducerea în compoziția electrozilor sau în electrolit a unor substanțe cu proprietăți care să frîneze desfășurarea proceselor de autodescărcare. Dasoian [1] arată că 1,5% acid humic introdus în compoziția electrodului reduce viteza de dizolvare a plumbului spongios de șapte ori, iar adăugarea de 0,5% acid lignosulfonic frînează dizolvarea de 3—5 ori.

Îmbunătățiri ale coeficientului de autodescărcare se realizează și prin unele metode moderne (de exemplu, ultrasonarea soluției de acid sulfuric), care vor fi tratate în capitolele următoare.

§ 3.6. Durata de serviciu

Durata de serviciu sau durata de funcționare a acumulatorului cu plumb se caracterizează prin numărul de cicluri încărcare-descărcare, pînă cînd capacitatea se reduce la o anumită valoare limită, stabilită în comparație cu capacitatea nominală. La acumulatoarele pentru pornirea autovehiculelor limita minimă este de 70% din capacitatea nominală (0,7 $C_{n_{20}}$); pentru alte tipuri limita este de 0,8 C_n.

Cauzele micșorării duratei de serviciu a acumulatorului sînt atribuite proceselor de coroziune a grătarelor, deformării acestora în timpul funcționării, sulfatării ireversibile a electrozilor de plumb, precum și scăderii masei active a electro-

dului pozitiv (densități mari de curent la descărcare și concentrații prea mari ale electrolitului).

În urma cercetărilor efectuate de E.I. Krepakova [10] s-a constatat că, la micșorarea de cinci ori a concentrației electrolitului, durata de serviciu a masei active a crescut de 8—10 ori, în timp ce micșorarea densității de curent, de la 1,8 A/dm^2 la 0,65 A/dm^2, a dus la o creștere cu 50% a duratei de serviciu a masei active.

O importanță deosebită pentru reducerea vitezei de distrugere a masei active o are crearea unor condiții favorabile formării unui strat dens de sulfat de plumb, la descărcare, din care să se poată realiza — la încărcare — un strat de bioxid de plumb poros, format din cristale mici, care să se poată reduce cu ușurință la descărcare. A.F. Lorenț a constatat că adăugarea în electrolit a unor substanțe cu bicromatul de amoniu, în cantități foarte mici (0,03 mol/l), dublează durata de serviciu a masei active, datorită tocmai acestei proprietăți.

Durata de serviciu a acumulatoarelor depinde și de temperatura mediului ambiant la care are loc exploatarea lor. S-a constatat că durata de serviciu a acumulatoarelor de

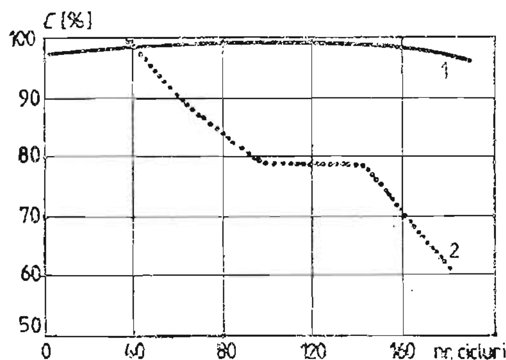


Fig. 3.11. Dependența capacității de debitare de durata de serviciu la acumulatoarele de pornire a autovehiculelor.

pe autovehicule este mai mare în cazul funcționării la temperaturi cuprinse între 35 și 50°C (fig. 3.11, curba 1), în timp ce la temperaturi cuprinse între 19 și 32°C această durată se reduce mult (fig. 3.11, curba 2).

Masa activă a electrodului negativ își pierde relativ rapid capacitatea, în special la descărcări prin curenți de intensități mari, datorită pasivizării electrodului și contracției plumbului spongios. Pentru înlăturarea contracției se folosesc anumite substanțe, numite expanderi, care au proprietatea de a elimina această contracție. La utilizarea sulfatului de bariu, conform ipotezei lui Belițki [1], particulele respective, introduse în compoziția electrodului negativ, constituie — în timpul descărcării — centre de cristalizare pentru sulfatul de plumb, fapt care reduce pasivizarea electrodului la descărcare. Pe de altă parte, la încărcare, pe electrodul negativ se formează plumb spongios cu o suprafață mult mai mare, ceea ce imprimă noi calități acumulatorului, cu o creștere remarcabilă a duratei de serviciu.

BIBLIOGRAFIE

1. **N. A. Dasoian**, *Himiceskie istociniki toka*, Energhetika, Leningrad, 1969.
2. **L. Oniciu**, *Chimie fizică. Electrochimie*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
3. **G. Clondescu**, *Acumulatoare electrice*, Ed. Tehnică, București, 1958.
4. **G. Clondescu, D. Tomuța**, *Acumulatoare electrice*, Ed. Tehnică, București, 1977.
5. **T. Erdey-Gruz, G. Schay**, *Chimie fizică teoretică* (trad. din l. maghiară), vol. I—II, Ed. Tehnică, București, 1958.
6. **J. Augustynski, F. Dalard, J. C. Sohm**, *Perspectives de recherche dans la domaine des accumulateurs*, „Entropie", nr. 25, nr. 26, 1969, 43.
7. **I. Burlacu**, *Acumulatoare speciale*, Ed. Militară, București, 1969.
8. **Ch. L. Mantell**, *Batteries and Energy Systems*, McGraw-Hill, New York, 1970.
9. * * *, *STAS 444-74. Acumulatoare acide cu plumb pentru autovehicule.*
10. **E. I. Krepakova, B. I. Kabanov**, *Isledovanie pricinî vîzivaiușcih razrușenie aktionoi massî polojitelnîh plastin svitovogo akkumuleatora*, Izd. ȚBTI EP, Moskva, 1958.
11. **V. S. Bagotki, V. N. Flerov**, *Noveinii dostijenia o oblasti himiceskih istocinikov toka*, Izd. Gos. Energheticeskoe, Moskva, Leningrad, 1963.
12. **V. Mihu, I. Gavrilă**, *Asupra autodescărcării acumulatoarelor cu plumb, supuse acțiunii ultrasunetelor*, „Bul. Univ. Bv.", vol. XX-C, 1978, 187.
13. **M. D. MacArthur**, *Extended Abstracts of Battery Division*, Electrochem. Soc. Meeting Chicago, oct. 1967.
14. **J. Mandil**, *Les batteries pour voitures électriques*, „Rev. Ingenieurs de l'automobile", nr. 7, 1976, 211.

Capitolul 4

ACUMULATOARE ALCALINE

§ 4.1. Generalități

Sub această denumire sînt grupate acumulatoarele care utilizează ca electrolit soluții alcaline concentrate. Cele mai importante sînt acumulatoarele cu nichel-fier, inventate de T.A. Edison, și cu nichel-cadmiu, inventate de Jungner la începutul secolului (1901) și acumulatoarele cu argint-zinc, perfecționate de André (1920).

Îmbunătățiri importante au fost aduse acestor acumulatoare prin utilizarea electrozilor formați din benzi fine, perforate, acoperite cu o substanță activă aderentă și poroasă, supusă unui tratament termic și electrochimic.

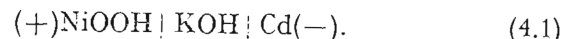
Comparativ cu acumulatoarele cu plumb, acumulatoarele alcaline au o serie de calități superioare: fiabilitate mărită, durată mare de serviciu (cca 25 000 cicluri), întreținerea nepretențioasă, ctanșeitate și rezistență mecanică la șocuri puternice, posibilitatea realizării unor densități mari de energie debitată.

Aceste calități le fac accesibile unor domenii largi de aplicare, iar îmbunătățirile aduse în ultimul timp au dus la utilizarea lor în cele mai moderne domenii ale tehnicii, ca de exemplu în aeronautică, în domeniul zborurilor spațiale. Ele se utilizează, de asemenea, în diferite domenii unde există condiții grele de lucru, cum ar fi: la iluminarea trenurilor, la acționarea locomotivelor din mine, în diferite laboratoare și ateliere [1, 14].

Cu tot gradul de dezvoltare atins de aceste acumulatoare, electrodul de nichel este încă puțin cunoscut din punct de vedere fundamental: mecanismul reacțiilor, gradul de hidratare a oxizilor formați, valoarea entalpiei libere a acestora nu sînt încă bine cunoscute.

§ 4.2. Acumulatoare cu nichel-cadmiu

Acestea se caracterizează prin lanțul electrochimic care stă la baza sistemului, sub formă încărcată



$$(+)NiOOH \mid KOH \mid Cd(-). \qquad (4.1)$$

Mecanismul proceselor de producere a curentului electric, care au loc în element, nu este nici acum elucidat în întregime.

După teoria veche a acumulatoarelor alcaline, electrodul pozitiv de $Ni(OH)_2$ se transformă la încărcare în oxid de nichel (IV), adică în NiO_2 hidratat și, în urma reacției cu hidroxidul de nichel (III), în NiOOH-β hidratat. Acesta din urmă reacționează cu hidroxidul de nichel și se ajunge la Ni_3O_4 hidratat.

Teorii mai recente [1—5] arată că hidroxidul de nichel se oxidează în nichel (III) sub formă de NiOOH-β hidratat și că procesul de oxidare are loc numai în faza solidă, inițial în zona conductoare (zona de contact cu polul pozitiv al sursei de încărcare), deoarece proprietățile conductoare ale $Ni(OH)_2$ sînt practic nule.

Oxidarea nu se oprește la gradul III; dacă se prelungește încărcarea, se formează oxidul de nichel (IV) hidratat. Transformarea în nichel (IV) nu este totală, întrucît potențialul electrodului crește în cursul transformării, atingînd valoarea limită care provoacă degajarea oxigenului, înainte ca reacția să se realizeze complet. În figura 4.1 este repre-

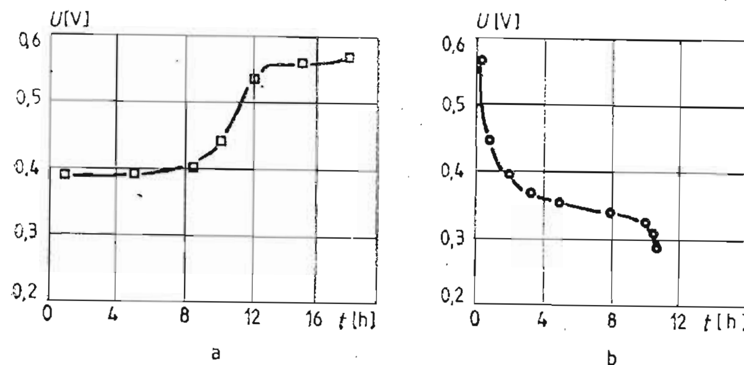


Fig. 4.1. Variația potențialului în funcție de desfășurarea proceselor de oxidare și de reducere la electrodul de nichel (concentrația de KOH: 1 mol/1; i = 1 mA/cm²): a) în timpul încărcării; b) în timpul descărcării [6].

zentată variația potențialului electrodului de nichel în timpul încărcării, respectiv descărcării, la o intensitate de curent constantă.

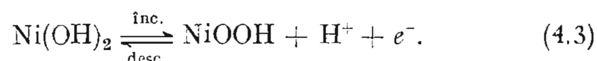
Curbele corespunzătoare încărcării și, respectiv, descărcării, reprezentate pe figură, sînt continue, ceea ce duce la concluzia că potențialele cuplurilor Ni(III)/Ni(II) și Ni(IV)/Ni (III) sînt vecine. Electrodul de nichel este actualmente încă obiectul unor studii fundamentale. Coeficientul de difuzie a protonului în rețeaua solidului a fost determinat în 1966 [9]. În practică, gradul mediu de oxidare a nichelului variază de la 2,4 pentru o placă descărcată, la 3,6 pentru o placă complet încărcată.

Pentru încărcarea completă a electrodului de nichel se cere reducerea vitezei de descompunere a oxizilor superiori ai nichelului, deoarece oxigenul, care rezultă astfel, provoacă mărirea potențialului de electrod, fapt care oprește procesul de încărcare.

Potențialul electrodului pozitiv depinde de concentrația masei active și se poate exprima prin relația

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[NiOOH]\,[H_2O]}{[Ni(OH)_2]\,[OH^-]}. \qquad (4.2)$$

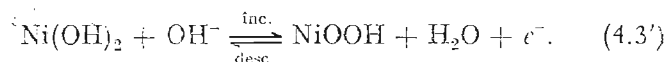
Descărcarea electrodului cu oxid de nichel este însoțită de difuzia inversă a ionilor de hidrogen care trec din soluție în rețeaua hidratului. La suprafața electrodului se formează un strat de hidroxid de nichel, neconducător electric, care oprește reducerea. Din această cauză procesul de descărcare depinde de suprafața de contact dintre masa activă și zona conductoare, precum și de intensitatea curentului de descărcare. Procesul de încărcare-descărcare a electrodului cu oxid de nichel se poate descrie în acest caz prin reacția



$$Ni(OH)_2 \underset{\text{desc.}}{\overset{\text{înc.}}{\rightleftharpoons}} NiOOH + H^+ + e^-. \qquad (4.3)$$

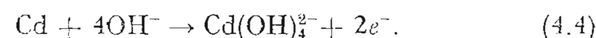
Se încearcă, de asemenea, explicarea proceselor care au loc la electrod cu ajutorul teoriei semiconductorilor.

În timpul polarizării anodice, ionii de H^+ părăsesc rețeaua cristalină a $Ni(OH)_2$ trecînd în soluție; ca urmare, pe rețea apar o serie de defecte, caracterizate prin conductibilitate de tip p și n, care sporesc conductibilitatea electrică a electrodului de hidroxid de nichel. Dacă viteza proceselor care au loc la electrodul pozitiv este suficient de mare, descreșterea numărului de protoni în stratul superficial al particulelor de hidroxid nu se compensează, datorită difuziei lor din straturile interne ale rețelei. Din această cauză, în timpul încărcării, potențialul anodic va crește pînă cînd va fi posibilă difuzia ionilor OH^- prin stratul dublu electric și realizarea interacțiunii lor cu defectele de tip p. Cum rețelele cristaline ale $Ni(OH)_2$ și NiOOH-β sînt asemănătoare și de dimensiuni comparabile, procesul de difuzie între zona interioară și cea exterioară ale fazei solide este mult ușurat. Se presupune, astfel, că procesele de încărcare și descărcare ale electrodului cu oxid de nichel trebuie să se prezinte, calitativ, sub forma



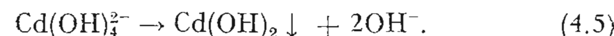
$$Ni(OH)_2 + OH^- \underset{\text{desc.}}{\overset{\text{înc.}}{\rightleftharpoons}} NiOOH + H_2O + e^-. \qquad (4.3')$$

Electrodul negativ conține masa activă de descărcare sub formă de $Cd(OH)_2$. Primul stadiu de descărcare se exprimă prin reacția



$$Cd + 4OH^- \rightarrow Cd(OH)_4^{2-} + 2e^-. \qquad (4.4)$$

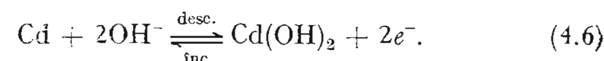
După ce spațiul din jurul electrodului se saturează cu ioni de cadmiu, pe suprafața metalului se depun treptat particulele de $Cd(OH)_2$ conform reacției



$$Cd(OH)_4^{2-} \rightarrow Cd(OH)_2 \downarrow + 2OH^-. \qquad (4.5)$$

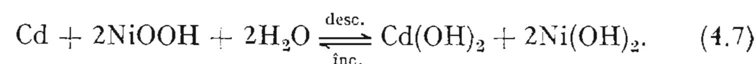
Structura poroasă a produselor de descărcare permite oxidarea cadmiului în adîncime pînă la 2000 straturi atomice [3, 10, 12, 14].

La încărcarea electrodului de cadmiu fenomenele au loc prin desfășurarea inversă a procesului de difuzie, deci procesul de încărcare-descărcare ale electrodului de Cd are loc după reacția



$$Cd + 2OH^- \underset{\text{înc.}}{\overset{\text{desc.}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2e^-. \qquad (4.6)$$

Procesul producător de curent în întregul acumulator se descrie prin însumarea reacțiilor de la cei doi electrozi:



$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \underset{\text{înc.}}{\overset{\text{desc.}}{\rightleftharpoons}} Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2. \qquad (4.7)$$

Capacitatea de debitare depinde de intensitatea curentului de descărcare în mod asemănător ca la acumulatoarele cu plumb (v. 3.2.3). În figura 4.2 sînt prezentate

caracteristicile unui acumulator Ni-Cd cu $C_n = 5$ Ah, pentru intensitățile de descărcare $I_1 = 1$ A (curba 1), $I_2 = 3$ A (curba 2) și $I_3 = 6$ A (curba 3). Pe măsură ce intensitatea

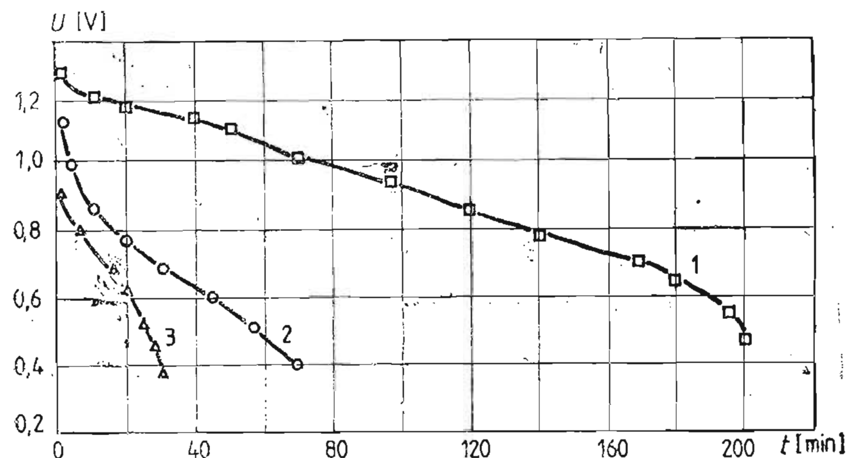


Fig. 4.2. Caracteristicile de debitare ale acumulatorului cu Ni-Cd ($t = 25$°C).

de descărcare crește, procesul de difuzie se desfășoară mai dificil, ceea ce face să crească polarizarea electrozilor și să scadă t.e.m. și capacitatea de debitare.

Variația capacității acumulatoarelor cu Ni-Cd (cu plăci în casetă), în funcție de regimul de descărcare, este dată în tabelul 4.1 [2].

Capacitatea de debitare depinde de regimul de descărcare, respectiv de intensitatea de descărcare, dar și de temperatura

Tabelul 4.1

Regimul de descărcare t [h]	Construcție specială cu rezistență interioară	
	micșorată C [%]	mică C [%]
10	104	101
8	102	101
5	100	100
4	99	99
3	97	97
2	94	93
1	87	88

la care are loc debitarea curentului electric. În tabelul 4.2 sînt prezentate unele dintre caracteristicile electrice ale acumulatorului cu Ni-Cd de tip Eole, utilizat la alimentarea aparatelor de măsură și înregistrare de pe baloanele meteorologice [4, 3].

Tabelul 4.2 [3]

Nr. crt.	Condiții de încărcare și descărcare	Capacitate [Ah]	
		minimă	maximă
1	Formarea: $t = 20$°C, $I_t = 95$ mA, $t_i = 40$ h.	1,42	1,55
2	Prima stabilizare: $I_d = 190$ A, $t = 20$°C.	1,40	1,50
3	A doua stabilizare:	1,37	1,49
4	Încărcare 34 h, $I_i = 0{,}057$ A, $t = 20$°C. Descărcare $I_d = 0{,}03$ A, $t = -40$°C pînă la 1 V.	1,12	1,30
5	Încărcare 35 h, $I_i = 0{,}044$ A, $t = -30$°C. Descărcare $I_d = 0{,}044$ A, $t = -50$°C pînă la 1 V.	0,76	0,95
6	Încărcare 33 h, $I_i = 0{,}044$ A, $t = -30$°C. Descărcare $I_d = 0{,}044$ A, $t = -60$°C pînă la 1 V.	0,46	0,68

Acumulatoarele cu Ni-Cd au t.e.m. cuprinsă între 1,3 și 1,5 V, iar tensiunea de la borne variază în cursul descărcării de la 1,35 V pînă la 1 V; densitatea curentului de descărcare poate lua valori pînă la 300 mA/cm². Randamentul de curent este de cca 80 %, iar randamentul energetic are valoarea cuprinsă între 55 și 60 %.

Densitatea energiei debitate (energia specifică) depinde de construcția și de regimul de descărcare ale acumulatorului. În tabelul 4.3 sînt prezentate valorile energiei specifice a acumulatoarelor cu Ni-Cd, de construcție sovietică „Voltablok", cu electrozi sinterizați din foiță, în funcție de regimul de descărcare [1].

Durata de serviciu a acumulatoarelor cu Ni-Cd, cu electrozi tubulari, este apreciată pînă la 4000 de cicluri încărcare-descărcare. Pentru elementele cu plăci sinterizate durata de serviciu se apreciază la 800 — 1000 cicluri încărcare-descărcare.

Tabelul 4.3

Durata descărcării pînă la 0,7 V t [min]	60*	12**	5	3	1,5
Densitatea de energie debitată $w_s = \frac{W}{m}$ [Wh/kg]	27,3	22,3	17,1	11,3	5,7

* Descărcare pînă la 1,1 V.
** Descărcare pînă la 0,9 V.

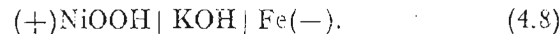
Autodescărcarea acumulatoarelor este de 10 % la două zile de la terminarea încărcării, după o lună de zile pierderile din capacitatea nominală totalizînd 15 %. În tabelul 4.4 este prezentată autodescărcarea acumulatorului cu Ni-Cd [2].

Tabelul 4.4

Durata de repaus în zile a 24 h	7	14	30	60	90	120	240	300	360
Pierderea de capacitate din capacitatea nominală [%]	15	21	24	27	30	32	40	44	48

§ 4.3. Acumulatoare cu nichel-fier

Acumulatoarele cu Ni-Fe sînt formate din catozi de fier și anozi din oxid de nichel. Lanțul electrochimic care caracterizează acumulatorul cu nichel-fier este



$$(+)\mathrm{NiOOH}\,|\,\mathrm{KOH}\,|\,\mathrm{Fe}(-). \qquad (4.8)$$

La electrodul negativ se desfășoară procese parțiale caracterizate prin reacțiile



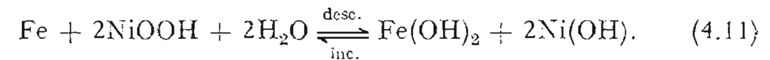
$$\mathrm{Fe} \rightleftharpoons \mathrm{Fe}^{2+} + 2e^- \qquad (4.9)$$

și



$$\mathrm{Fe}^{2+} + 2\mathrm{OOH}^- \rightleftharpoons \mathrm{Fe(OH)_2}, \qquad (4.10)$$

iar în acumulator are loc reacția globală, producătoare de curent,



$$\mathrm{Fe} + 2\mathrm{NiOOH} + 2\mathrm{H_2O} \underset{\text{înc.}}{\overset{\text{desc.}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Fe(OH)_2} + 2\mathrm{Ni(OH)}. \qquad (4.11)$$

Pentru desfășurarea reacțiilor la electrozi este necesară realizarea procesului de difuzie spre limita de separare metal-electrolit, care se acoperă cu produse de descărcare. În aceste procese fierul activ se oxidează pînă în adîncime.

Acumulatorul cu Ni-Fe nu funcționează perfect reversibil; are randamentul de curent de 80 %, iar randamentul energetic de 55 % pînă la 65 %. T.e.m. are valori cuprinse între 1,3 și 1,5 V, depinzînd de construcția și de tipul acumulatorului. Energia specifică este de 30 Wh/kg.

Autodescărcarea este mai mare decît la acumulatorul cu Ni-Cd, la 14 zile de la încărcare pierderea fiind de 23 % din capacitatea nominală, iar la 30 de zile de 42 %.

§ 4.4. Acumulatoare cu argint-zinc

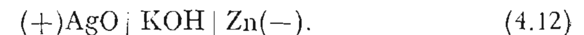
Argintul este un metal prețios al cărui consum crește mai repede decît producerea lui. Prețul argintului este de 120 de ori mai mare decît al zincului. De aceea acumulatoarele cu electrozi de argint sînt utilizate în scopuri speciale.

Acumulatoarele cu argint-cadmiu sînt utilizate în sondele spațiale pentru determinări magnetice, durata de serviciu fiind de cca 1000 de cicluri încărcare-descărcare.

Acumulatorul cu argint-zinc, inventat în 1898 și perfecționat ulterior de H. André (1920), se caracterizează prin: energie specifică mare, tensiune constantă de descărcare, intensitatea curentului de descărcare putînd atinge valoarea $I_d = 10C$.

Un dezavantaj al acumulatoarelor cu argint-zinc este durata lor scurtă de serviciu: de la 40 pînă la 200 de cicluri încărcare-descărcare, numărul acestora depinzînd de profunzimea descărcării și de modul de utilizare.

Lanțul electrochimic al acumulatorului cu Ag-Zn în stare încărcată are următoarele componente:



$$(+)\mathrm{AgO}\,|\,\mathrm{KOH}\,|\,\mathrm{Zn}(-). \qquad (4.12)$$

Perfecționarea și îmbunătățirea caracteristicilor acumulatorului cu Ag-Zn a constituit o preocupare importantă a cercetătorilor. Totuși în prezent mai există unele aspecte neclarificate [1, 5—6].

Dizolvarea rapidă a zincului în soluții alcaline, care constituie una dintre deficiențele acumulatorului cu Ag-Zn, a fost înlăturată parțial, prin crearea unui electrod de zinc greu solubil și prin limitarea soluției de KOH din element.

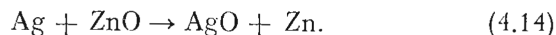
Presarea pulberii fin dispersate, de argint sau de oxizi de argint, și sinterizarea la temperaturi ridicate (450°C), creează electrozi de argint rezistenți și poroși. Electrozii de argint și de zinc se așează la distanțe foarte mici, asigurîndu-se suprafețe active suficient de mari, ceea ce dă posibilitatea descărcării acumulatorului prin curenți deosebit de intenși. Pentru realizarea izolației între electrozi, ca și pentru împiedicarea deplasării ionilor de argint spre electrodul negativ, se utilizează separatoare din celofan și, mai modern, separatoare minerale. În figura 4.3 sînt prezentați un element Ag-Zn (fig. 4.3a) și electrozii respectivi (fig. 4.3b).

Reacțiile la încărcarea acumulatorului cu Ag-Zn se realizează în două trepte. În treapta întîi are loc oxidarea argintului la oxid monovalent (Ag_2O). La încărcare, cu intensitate de curent constantă, tensiunea de încărcare se stabilizează la $U = 1{,}65$ V și durează pînă cînd acumulatorul se încarcă cu circa o treime din capacitatea sa. Reacția care se dezvoltă la electrozi se poate scrie sub forma:



$$2Ag + ZnO \rightarrow Ag_2O + Zn. \qquad (4.13)$$

După încărcarea acumulatorului pînă la $\frac{1}{3} C_n$, tensiunea de la borne crește brusc la valoarea de 1,95 V, menținîndu-se apoi constantă pînă la realizarea încărcării complete. Această valoare a tensiunii de la borne corespunde celei de-a doua trepte de reacție, adică oxidării argintului la oxid bivalent:



$$Ag + ZnO \rightarrow AgO + Zn. \qquad (4.14)$$

Terminarea încărcării acumulatorului este caracterizată prin creșterea bruscă a tensiunii de la borne pînă la 2,15 V (fig. 4.4), însoțită de o degajare puternică de oxigen la anod, degajare care întrerupe procesul de încărcare.

Fig. 4. Acumulatorul cu argint-zinc: a) vedere generală; b) electrozii

a →

b ↓

La descărcarea prin curenți de intensități mici se observă de asemenea o eșalonare în trepte a reacțiilor care au loc la electrozi. Reacția de reducere a AgO se caracterizează

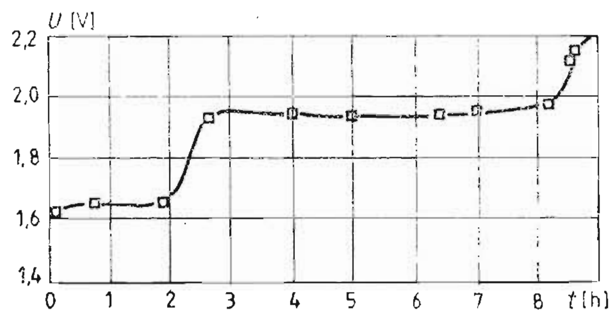


Fig. 4.4. Variația tensiunii de la borne în timpul încărcării acumulatorului cu Ag-Zn.

prin tensiune mai ridicată la borne, în timp ce reacția de reducere a Ag_2O este caracterizată printr-o tensiune la borne de valoare mai mică (fig. 4.5, intervalele *AB* și *BC*). La descărcarea acumulatorului prin intensități de curent mai mari, treapta superioară de tensiune dispare. Concluzia care se trage de aici este că descărcarea acumulatorului cu Ag-Zn, prin curenți de intensități mari, are loc într-o singură fază.

În procesul producător de curent electric din acumulatorul cu Ag-Zn metalul și oxizii nu se formează în faza

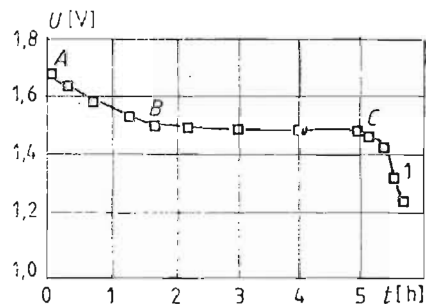
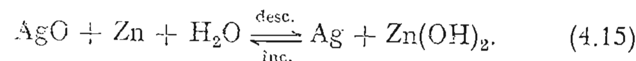


Fig. 4.5. Caracteristica de descărcare a acumulatorului cu Ag-Zn (C_n = 50 Ah, I_d = 10 A).

solidă ca la celelalte acumulatoare alcaline, deoarece migrarea ionilor H^+ nu are loc în rețeaua cristalină a electrodului. Pe de altă parte, electrodul de zinc și oxizii respectivi au o

conductibilitate electrică mare, ceea ce permite debitarea unor curenți electrici intenși.

Procesul global de producere a curentului electric se poate descrie cu ajutorul reacției



$$AgO + Zn + H_2O \underset{\text{înc.}}{\overset{\text{desc.}}{\rightleftharpoons}} Ag + Zn(OH)_2. \qquad (4.15)$$

În tratatele de specialitate se apreciază greșit că acumulatoarele cu argint-zinc debitează într-un timp scurt întreaga cantitate de electricitate acumulată. Din rezultatele experimentale se constată că și la acest tip de acumulatoare capacitatea debitată depinde de intensitatea curentului de descărcare [11]. În figura 4.6 sînt prezentate curbele $U = U(C)$ pentru curenții de descărcare $I_1 = 9$ A (curba 1), $I_2 = 44$ A (curba 2) și $I_3 = 100$ A (curba 3), la un acumulator cu Ag-Zn ($C_n = 56$ Ah). Formula lui Peickert, care exprimă dependența capacității de debitare de intensitatea curentului de descărcare, aplicată la acumulatoarele electrice cu plumb [relațiile (3.16) și, respectiv, (3.17)], se dovedește valabilă și la cele cu Ag-Zn. Caracteristica $C = C(I)$, realizată prin determinarea experimentală a capacității de debitare în urma descărcării unui acumulator cu argint-zinc, la diferite intensități de curent electric (fig. 4.7), are o alură asemănătoare cu aceeași caracteristică ridicată la un acumulator cu plumb (v. fig. 3.9).

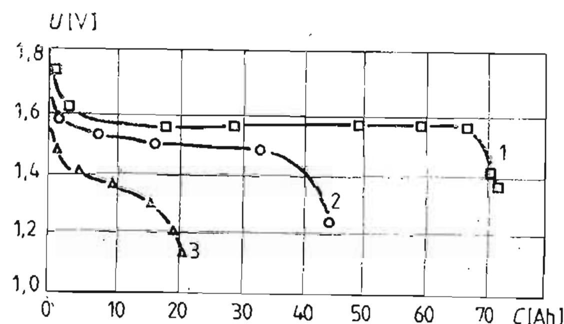


Fig. 4.6. Caracteristicile $U = U(C)$ la descărcarea acumulatorului cu Ag-Zn [11].

Autodescărcarea acumulatorului cu argint-zinc este provocată de autodizolvarea zincului și este însoțită de degajare de hidrogen. De asemenea, impuritățile de fier, man-

gan etc., din soluția de electrolit sau existente în electrozi, produc degajarea de gaze și măresc autodescărcarea acumulatorului. Menținerea stării de încărcare depinde mult de

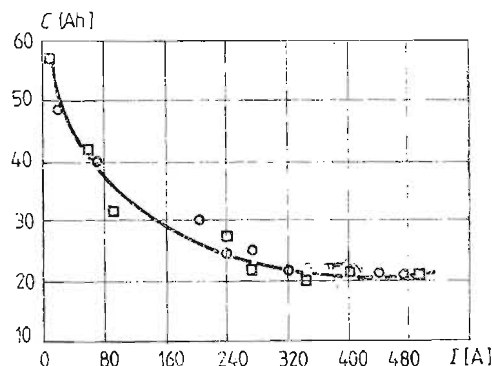


Fig. 4.7. Caracteristica $C = C(I)$ a acumulatorului cu Ag-Zn: □ — rezultate experimentale; ○ — rezultate din relația lui Peickert [1].

structura formată pe electrodul pozitiv și, de aceea, se urmărește continuu îmbunătățirea porozității acestuia.

Calitățile acumulatorului cu argint-zinc, cum ar fi energie specifică mare (între 80 și 120 W/kg), tensiune constantă de descărcare, capacitate mare de debitare (pînă la 300 Ah), îl fac deosebit de util în cele mai moderne domenii ale tehnicii [1, 13].

BIBLIOGRAFIE

1. **M. A. Dasoian,** *Himiceskie istociniki toka*, Energhetika, Leningrad, 1969.
2. **G. Clondescu, D. Tomuța,** *Acumulatoare electrice*, Ed. Tehnică, București, 1977.
3. **J. Augustynski, F. Dalard, J. C. Sohm** *Perspectives de recherche dans le domaine des accumulateurs*, „Entropie", nr. 25—26, 1969, 43.
4. **Ch. L. Mantell,** *Batteries and Energy Systems*, McGraw-Hill, New York, 1970.
5. **G. I. Kulikov,** *Akkumulaetorî*, Oboronizdat, 1958.
6. **V. Mihu, I. Gavrilă,** *Acțiunea ultrasunetelor asupra acumulatoarelor de* Ni-Cd, „An. Univ. Bv.", seria Șt. nat., Fizică, 1975, 29.
7. **E. Hänsler,** *Silber-Zink Akkumulatoren*, „ETZ-B", RFG, nr. 23, 1966, 888.
8. **R. Huber,** *Der heutige Stand der Trockenelemente*, „ETZ-B", RFG, nr. 23, 1966, 8641; *Sekundärbatterien*, „Funktechnik", vol. 26, nr. 8, 1971.
9. **D. M. MacArthur,** *Extended Abstract of Battery Division*, Electrochem. Soc. Meeting, Chicago, oct. 1967.
10. **Dj. Vainal,** *Akkumuleatornîie batarei*, Gosenergoizdat, Moskva, 1960.
11. **I. Gavrilă,** *Posibilitatea aplicării formulei lui Peickert la acumulatoarele cu argint-zinc*, „Bul. CIT Bv.", tom. VI, vol. 6, 1983, 49.
12. **D. P. Lucovțev,** *Trudî Cetvertogo soveșciania po elektrohimii*, Akademizdat, Moskva, 1959, 773.
13. **D. B. Gibbs,** *Anodic Behavior Silver in Alkaline Solution*, „J. Electrochem. Soc.", vol. 122, nr. 9, sept. 1975, 1167.
14. **B. Monnert, M. du Plessix, J. P. Courtot,** *Batteries d'accumulateurs souples nikel-cadmium*, „Revue Générale de l'Électricité", tom. 78, nr. 4, 1969, 371.

Capitolul 5

ULTRASONAREA ACUMULATOARELOR ELECTRICE

§ 5.1. Ultrasonarea acumulatoarelor cu plumb

5.1.1. Efectul ultrasonic asupra soluției de acid sulfuric

Multe procese chimice care se desfășoară în soluțiile de electroliți se datoresc acțiunii unor ioni care pot provoca reacții de disociere și de recombinare. Astfel de reacții au loc în special cînd electrolitul nu este disociat, sau este parțial disociat.

Se știe că electroliții tari, printre care și acidul sulfuric, nu se disociază complet [1—2]. Cum volumele parțiale ale stărilor disociate și nedisociate diferă, la trecerea undelor ultrasonore prin soluția de acid sulfuric au loc absorbții acustice puternice, cu consecințele cunoscute: apariția de ioni și radicali liberi foarte activi și bogați în energie, care intensifică reacțiile chimice, producînd și altele noi ce continuă și după încetarea ultrasonării.

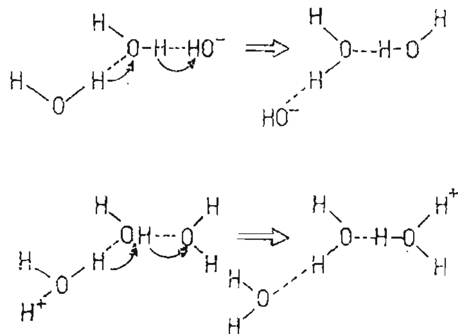


Fig. 5.1. Schema de deplasare a ionilor H^+ și a ionilor OH^-.

Mobilitatea mare a ionilor H^+ și OH^- se datorește — după Eigen — existenței unor ioni H_3O^+, precum și surplusului de protoni legați în punte de hidrogen. Ionul H_3O^+ poate ceda, unei molecule de apă vecine, un ion H^+, iar aceasta poate ceda mai departe un alt ion H^+ (fig. 5.1) [3].

Dacă acest proces se desfășoară cu o moleculă din învelișul de hidratare al unui ion de semn contrar (în cazul soluției de acid sulfuric, ionul SO_4^{2-}), molecula este scoasă din înveliș, fiind înlocuită cu un proton. Aceasta echivalează cu formarea ionului HSO_4^- (fig. 5.2). Formarea ionului HSO_4^-

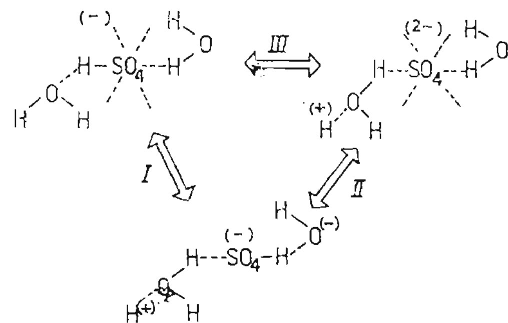
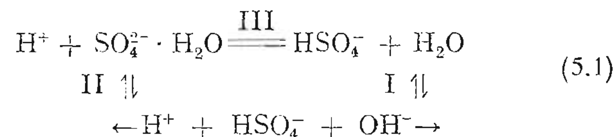


Fig. 5.2. Schema disocierii ionilor HSO_4^- în soluție apoasă. Legăturile chimice sînt reprezentate prin linii continue, iar legăturile de natură electrostatică prin linii întrerupte [3].

se poate produce conform reacției chimice (1.37), precum și în urma unei reacții de hidroliză a apei, prin deplasarea spontană a unei legături care să corespundă disocierii unui ion OH^-. După Tamm [3], toate reacțiile posibile pentru formarea ionului HSO_4^- se pot grupa astfel:



$$\begin{array}{ccc} H^+ + SO_4^{2-}\cdot H_2O & \overset{III}{=\!=} & HSO_4^- + H_2O \\ II \upharpoonleft\downharpoonright & & I \upharpoonleft\downharpoonright \\ & \leftarrow H^+ + HSO_4^- + OH^- \rightarrow & \end{array} \qquad (5.1)$$

Reacțiile I și II joacă un rol secundar, disocierea acidului sulfuric avînd loc în special prin intermediul reacției III. În consecință, acționarea ultrasonică asupra soluției apoase de H_2SO_4 contribuie la stimularea energiei de activare a electrozilor de plumb, odată cu introducerea electrolitului în cuva acumulatorului și cu încărcarea acestuia.

Dacă se descriu procesele producătoare de curent electric după schema din figura 5.3 și se compară cu schema lui Dasoian [5], se poate trage concluzia că în timp ce la acumulatorul de referință energia curentului electric se utilizează

pentru producerea ionilor de H^+ și OH^-, la acumulatorul de probă acest proces de ionizare este realizat aproape în întregime de acțiunea cîmpului ultrasonic, ceea ce face ca energia chimică să se transforme în energie electrică în mai mare măsură [13].

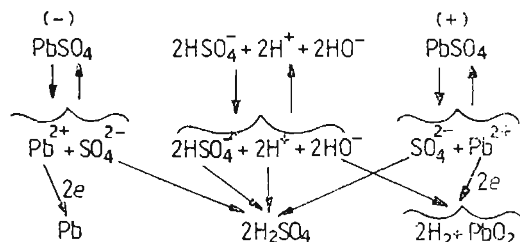


Fig. 5.3. Mecanismul desfășurării proceselor de electrod în acumulatorul cu electrolit ultrasonat [5, 13].

În mod asemănător, în electrolitul ultrasonat se constată, încă înainte de încărcare, că există ioni HSO_4^- (fig. 5.3), în timp ce la acumulatorul de referință (cu electrolit neultrasonat) acești ioni apar numai după începutul încărcării, pe seama energiei electrice a curentului de încărcare (v. fig. 3.1b).

Notînd cu W_c energia acumulată într-un element cu electrolit neultrasonat sub formă de energie chimică, presupunem că această energie, în timpul cînd elementul funcționează ca generator de curent electric, se consumă astfel: o parte, notată cu W_i, pentru realizarea procesului de ionizare din elementul care se descarcă; o parte, notată cu W_p, pentru compensarea t.e.m. de polarizare, care apare datorită diferenței dintre concentrația electrolitului în porii substanței active și concentrația electrolitului în bac; restul energiei, înmagazinată sub formă chimică în acumulator, se transformă în energie a curentului electric, W_e. Aceste transformări se pot exprima prin relația

$$W_c = W_i + W_p + W_e. \tag{5.2}$$

Prin ultrasonarea electrolitului, energia W_i', necesară creării unor ioni în interiorul electrolitului, în procesul de producere a curentului electric, este mai mică decît energia de ionizare ($W_i' < W_i$); polarizarea de concentrație este de asemenea foarte mică ($W_p' \ll W_p$), datorită procesului intens de difuzie care are loc în interiorul acumulatorului cu electrolit ultrasonat. Relația (5.2) se poate scrie în acest caz sub forma

$$W_i + W_p + W_e = W_i' + W_p' + W_e'. \tag{5.3}$$

Deoarece avem $W_i' < W_i$ și $W_p' < W_p$, rezultă că energia electrică debitată de acumulatorul cu electrolit ultrasonat este mai mare decît energia debitată de acumulatorul de referință:

$$W_e' > W_e. \tag{5.4}$$

5.1.2. Intensificarea procesului de difuzie

Un factor principal, care contribuie la procesul de producere a curentului electric într-un acumulator, este fenomenul de difuzie. În timpul încărcării sau descărcării acumulatorului, concentrația acidului sulfuric din vas diferă mult față de concentrația electrolitului aflat în porii masei active, după cum urmează: a) la încărcare concentrația acidului sulfuric din vas este mai mare decît concentrația acidului sulfuric aflat în porii electrozilor; b) la descărcare fenomenul se inversează, concentrația electrolitului din vas fiind mai mică decît concentrația din porii electrozilor. Între cele două faze există tendința de egalizare a concentrațiilor. Aceasta dă naștere unui transport de substanță între electrozi și electrolit.

Procesul de difuzie are loc cu o intensitate maximă la descărcarea acumulatorului prin curenți mici. În acest caz ionii de H^+ și SO_4^{2-}, precum și ionul HSO_4^- sînt transportați adînc în porii substanței active, asigurînd formarea sulfatului de plumb în distribuție omogenă.

La descărcarea acumulatorului prin curenți de intensități mari, reacțiile care au loc la electrozi se desfășoară rapid, în așa fel încît prin difuzie nu mai poate fi transportată cantitatea de acid sulfuric necesară transformării integrale a masei active pînă în profunzimea electrozilor. În acest caz transportul de substanță se desfășoară numai la suprafața electrozilor, unde apare o sulfatare pronunțată, astupînd porii masei active și mărind rezistența internă a acumulatorului. Aceasta duce la scăderea rapidă a tensiunii de la borne și la micșorarea cantității de electricitate debitate. Acest fenomen a fost ilustrat în § 3.2 și în figurile 3.7 și 3.8.

Deoarece cantitatea de sulfat de plumb care intră în procesul de transformare a masei active este direct propor-

țională cu cantitatea de electricitate debitată de acumulator [4], dependența dintre viteza de transformare a acidului sulfuric (dm_0/dt) și capacitatea debitată se poate exprima prin relația

$$\frac{dm_0}{dt} = kC(t), \tag{5.5}$$

unde k este echivalentul electrochimic respectiv. Din relația (5.5) se poate determina cantitatea de substanță activă care se transformă, în timpul generării curentului electric într-un acumulator obișnuit. Deci, ținînd seama și de relația (3.15'), se poate scrie

$$m_0 = k\int_0^{t_0} I(t)\, t\, dt, \tag{5.6}$$

I fiind intensitatea curentului de descărcare, iar t_0 timpul în care are loc descărcarea acumulatorului.

În cazul în care intensitatea curentului de descărcare este constantă, relația (5.6) devine

$$m_0 = \frac{kIt_0^2}{2}. \tag{5.7}$$

În sfîrșit, cînd măsurătorile se efectuează în etape, descărcarea avînd loc printr-o rezistență constantă, deci cu intensitate variabilă în timp, determinarea cantității de substanță transformată se calculează practic [8, 13—17] cu ajutorul relației

$$m_0 = \frac{kt_0^2}{2n}\sum_{i=1}^{n} I_i. \tag{5.8}$$

În cazul utilizării electrolitului ultrasonat, datorită prezenței unui număr deosebit de mare de ioni H^+, OH^-, HSO_4^- și alte particule bogate în energie, împreună cu un surplus de radicali liberi OH și H, procesul de difuzie se intensifică mult în comparație cu cel care se desfășoară în mod obișnuit.

În acumulatorul cu electrolit ultrasonat va avea loc transformarea unei cantități mai mari de masă activă, iar timpul t, necesar acestui proces, este mai mare ($t > t_0$ = timpul de descărcare al acumulatorului neultrasonat) pentru

aceeași intensitate a curentului de descărcare. Cantitatea m de substanță transformată se determină din

$$m = k\int_0^{t} I(t)\, t\, dt \tag{5.9}$$

și este mai mare decît la acumulatorul de referință ($m > m_0$).

În cazul particular în care descărcarea are loc la intensitate constantă, aceeași atît pentru acumulatorul cu electrolit ultrasonat cît și pentru acumulatorul de referință ($I = I_0$), diferența dintre cantitățile de substanță transformată, $\Delta m = m - m_0$, este evidentă și se poate exprima sub forma [17—19]:

$$\Delta m = \frac{kI}{2}(t^2 - t_0^2). \tag{5.10}$$

La descărcarea a două acumulatoare de același tip, în același timp ($t = t_0$) și la intensități de curent diferite, raportul

$$\frac{m}{m_0} = \frac{I}{I_0} \tag{5.11}$$

este totdeauna supraunitar. În tabelul 5.1 sînt prezentate rezultatele experimentale obținute în urma descărcării a două acumulatoare de tip Quaiser.

Tabelul 5.1 [10]

Timpul de ultrasonare min	0	6	9	12	20	30	Obs.
I/I_0	1	1,13	1,14	1,15	1,15	1,16	ν = 1 MHz I = 1,9 W/cm²
I/I_0	1	1,00	1,00	1,02	1,02	1,03	ν = 2 MHz I = 1 W/cm²

Descărcarea acumulatorului de probă și a celui de referință s-a făcut la intensități relativ mici de curent (I_{10}, I_{20})*, cînd procesul de difuzie se desfășoară în general în condiții bune și la acumulatorul cu electrolit neultrasonat.

* Indicii intensității curentului indică timpul de descărcare. De exemplu, I_{10} înseamnă descărcarea acumulatorului în timp de 10 h, cu intensitatea corespunzătoare capacității sale de debitare.

La descărcări prin curenți intenși, cînd procesul de difuzie se desfășoară anevoios, raportul I/I_0 are valori mult mai mari. Aceasta dovedește că electrolitul ultrasonat facilitează desfășurarea procesului de difuzie pînă în profunzimea masei active chiar și în cazul descărcării rapide a acumulatoarelor. Iată, pentru exemplificare, două cazuri studiate experimental.

Cazul 1. La descărcarea acumulatorului D. Quaiser ($C_n = 5$ Ah), în timpul de descărcare de 10 h, raportul dintre intensitatea I de descărcare a acumulatorului cu electrolit ultrasonat și intensitatea I_0 a acumulatorului de referință este de 1,02, pentru frecvența de ultrasonare de 2 MHz. La descărcarea aceluiași acumulator în timpul de 1 h, deci la intensități mari de curent, acest raport este de 1,47.

Cazul 2. La descărcarea acumulatorului Le 2 ($C = 24$ Ah) prin intensități constante, de diferite valori, raportul capacităților de descărcare C/C_0 (C fiind capacitatea de descărcare a acumulatorului cu electrolit ultrasonat, iar C_0 capacitatea acumulatorului de referință) crește cu creșterea intensității curentului de descărcare. Aceasta constituie o dovadă că în acumulatorul cu electrolit ultrasonat procesul de difuzie se desfășoară intens și aproape nestingherit, chiar și în cazul în care acumulatorul se descarcă la intensități mari de curent (tabelul 5.2).

Tabelul 5.2

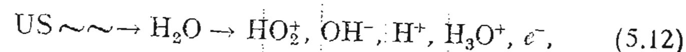
Curentul de descărcare $I = I_0$ [A]	Capacitatea de descărcare a acumulatorului		$\frac{C}{C_0}$	Obs.
	Cu electrolit ultrasonat C [Ah]	Cu electrolit neultrasonat C_0 [Ah]		
3	25,50	24,00	1,06	Frecvența de ultrasonare a fost ν = 1 MHz, iar intensitatea acustică I_u = 1,9 W/cm².
8	22,00	17,00	1,28	
10	16,00	9,20	1,74	

5.1.3. Entalpia de reacție la acumulatorul ultrasonat

Acumulatorul electric debitează energia înmagazinată, datorită reacțiilor chimice care au loc la electrozi. T.e.m. apare ca un lucru mecanic reversivil de pompare a electronilor și este legată de procesul de reacție generator de curent electric prin relația Gibbs-Helmholtz (2.23):

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p .$$

Efectele ultrasonice produse în soluțiile apoase de acid sulfuric se caracterizează prin intensificarea reacțiilor chimice, a reacțiilor de disociere (§ 1.5), în urma cărora rezultă un mare număr de ioni, radicali liberi și alte particule bogate în energie [7—8], conform schemei:



$$\mathrm{US} \sim\sim\rightarrow H_2O \rightarrow HO_2^+, OH^-, H^+, H_3O^+, e^-, \qquad (5.12)$$

care contribuie la creșterea conductibilității electrice a soluției, la stimularea energiei de activare, la intensificarea proceselor de electrod.

O consecință a acțiunii ultrasonice asupra electrolitului este creșterea entalpiei de reacție a proceselor producătoare de curent din acumulator (ΔH), față de creșterea corespunzătoare a entalpiei de reacție din acumulatorul neultrasonat (ΔH_0).

Variația relativă a entalpiei, ΔH_r $\left(\text{calculată cu relația } \Delta H_r = \frac{\Delta H - \Delta H_0}{\Delta H_0} \cdot 100\ [\%]\right)$ are expresia [9]:

$$\Delta H_r = \frac{\left[T\left(\frac{\partial E_u}{\partial T}\right)_p - E_u\right] - \left[T\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_p - E_0\right]}{T\left(\frac{\partial E_0}{\partial T}\right)_p - E_0}, \qquad (5.13)$$

E_u fiind t.e.m. a acumulatorului ultrasonat, iar E_0 t.e.m. a acumulatorului de referință. ΔH_r crește rapid, în funcție de timpul de ultrasonare, după care tinde spre palier. În figura 5.4 este prezentată funcția $\Delta H_r = f(t_u)$ pentru acumu-

latorul D. Quaiser, supus acțiunii unui cîmp ultrasonic cu $\nu = 2$ MHz. Ecuația corespunzătoare are forma:

$$t_u = k_{\Delta H}\Delta H_r^2, \qquad (5.14)$$

$k_{\Delta H}$ fiind o constantă.

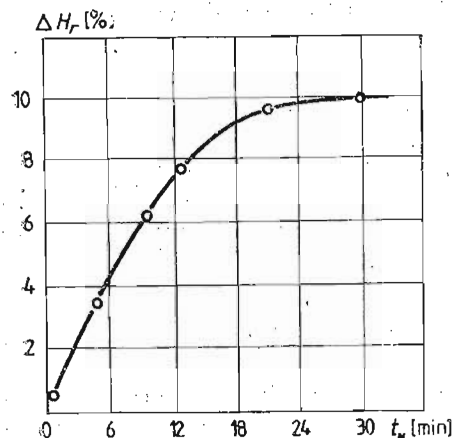


Fig. 5.4. Creșterea entalpiei în funcție de tipul de ultrasonare la acumulatorul D. Quaiser [10].

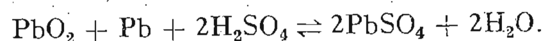
Cercetările asupra acumulatoarelor efectuîndu-se la temperatura constantă de 22°C, $\partial E_u/\partial T \approx \partial E/\partial T$, iar $T(\partial E_0/\partial T)_p \approx 0{,}1$, valoare care se poate neglija. În acest caz relația (5.13) se va reduce la

$$\Delta H_r = \frac{E_0 - E_u}{T\left(\frac{E_0}{T}\right)_p - E_0} \cdot \qquad (5.13')$$

Ținînd seama de expresia t.e.m.

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF}\ln \pi a_i^{\alpha_i \beta_i}$$

unde E^0 este tensiunea electromotoare standard, α_i un coeficient cu valoarea $+1$ pentru produsele finale și -1 pentru produsele inițiale, iar ν_i coeficienții stoechiometrici din reacția chimică producătoare de curent



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Dacă ținem seama că raportul $a_{H_2SO_4}/a_{H_2O} = 1$ [5], variația relativă a entalpiei de reacție se poate exprima sub forma

$$\Delta H_r = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a'_{H_2SO_4}}{a'_{H_2O}}, \qquad (5.13'')$$

$a'_{H_2SO_4}$ și a'_{H_2O} fiind activitățile componenților electrolitului ultrasonat.

Dacă în relația (5.14) introducem relația (5.13''), obținem

$$t_u = k_{\Delta H}\left(\left(\frac{RT}{zF}\right)\ln\frac{a'_{H_2SO_4}}{a'_{H_2O}}\right)^2, \qquad (5.15)$$

de unde

$$\frac{a'_{H_2SO_4}}{a'_{H_2O}} = e^{k'\sqrt{t_u}},$$

$$k' = \frac{zFE^0}{RT\sqrt{k_{\Delta H}}} > 0. \qquad (5.16)$$

Din relația (5.16) se constată că

$$a'_{H_2SO_4} > a'_{H_2O}, \qquad (5.17)$$

ceea ce pune în evidență faptul că efectul ultrasonic asupra acidului sulfuric este predominant în elementul de acumulator [8—9].

5.1.4. Soluția de H_2SO_4 ultrasonată

Acțiunea undelor ultrasonice asupra soluțiilor de acid sulfuric din acumulatoarele cu plumb, caracterizată prin intensificarea reacțiilor chimice, declanșarea altor reacții noi și continuarea lor după încetarea ultrasonării [1, 3, 7], are drept consecință creșterea conductibilității electrice a soluției datorită unui surplus de ioni și de radicali liberi creați în urma producerii efectului cavitațional. Deoarece acest efect ultrasonic are loc numai în prezența unor germeni cavitaționali, respectiv în prezența unor microbule de gaz sau de vapori în soluția de acid sulfuric (§ 1.4), acțiunea ultrasunetelor asupra soluției de H_2SO_4 este eficientă numai atîta timp cît durează degazarea lichidului, după care efectul cavitațional nu se mai produce.

Experimental, prin ultrasonarea unei soluții de acid sulfuric se obțin creșteri treptate ale conductibilității electrice în funcție de durata de ultrasonare, avînd ca limită maximă timpul de ultrasonare de 12 min, după care conduc-

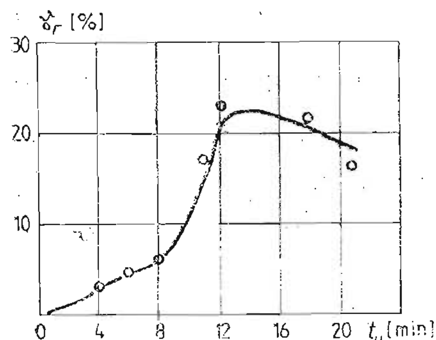


Fig. 5.5. Variația conductibilității electrice a unei soluții de acid sulfuric ultrasonat la frecvența de 1 MHz.

tibilitatea se menține constantă. Durata limită de ultrasonare corespunzătoare creșterii maxime a conductibilității este aproximativ egală cu timpul de degazare a electrolitului. În figura 5.5 prezentăm variația conductibilității electrice a unei soluții de acid sulfuric la durate diferite de ultrasonare.

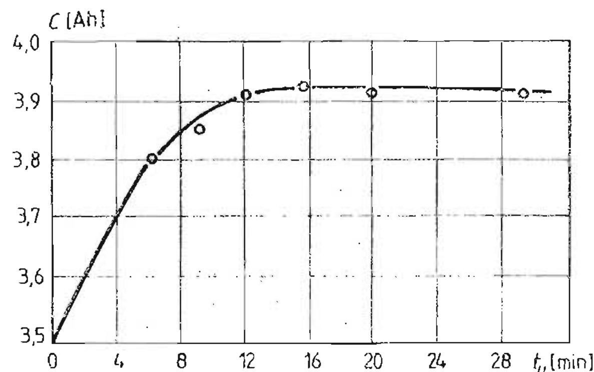


Fig. 5.6. Creșterea capacității acumulatorului D. Quaiser în funcție de timpul de ultrasonare a electrolitului.

Soluția de H_2SO_4 ultrasonată timp de 6, 9, 12, 15, 20 și, respectiv, 30 min, introdusă în cîte un acumulator mic D. Quaiser, a produs sporuri ale capacității de debitare asemănătoare cu creșterea conductibilității electrolitului (fig. 5.6, în comparație cu fig. 5.5).

Deoarece unele reacții chimice continuă și după încetarea ultrasonării, după cum afirmă Malțev [10], efectele produse de ultrasunete în soluția de acid sulfuric duc la păstrarea unei conductibilități electrice de valori mai ridicate

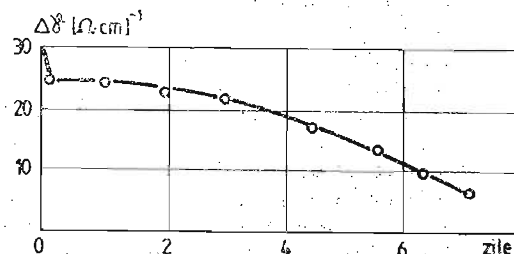


Fig. 5.7. Variația conductibilității electrice a soluției de H_2SO_4 cu timpul scurs de la încetarea ultrasonării.

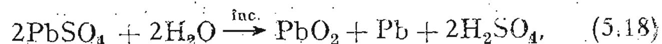
față de conductibilitatea soluției de referință, timp de mai multe zile. În figura 5.7 este prezentată descreșterea conductibilității electrice în funcție de numărul de zile (a 24 h) scurse de la încetarea ultrasonării, adică variația mărimii $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0$, γ fiind conductibilitatea electrică a soluției de H_2SO_4 cu densitatea $d = 1,26$ g/cm^3, ultrasonată 12 min ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 1,91$ W/cm^2), iar γ_0 conductibilitatea soluției de referință [9].

Menținerea la valori mai ridicate a conductibilității electrice a soluției de acid sulfuric, ultrasonată, deschide perspectivele unor utilizări practice pentru acumulatoarele situate la distanțe mari de stația de ultrasonare.

5.1.5. Îmbunătățirea caracteristicilor electrice

Încărcarea acumulatoarelor. Prezența unui surplus de ioni și radicali liberi, în electrolitul ultrasonat din acumulator, favorizează desfășurarea reacțiilor de transformare a energiei electrice în energie chimică, cu o polarizare de electrod minimă. Aceasta face ca și la intensități mari ale curentului de încărcare fenomenele care au loc în interiorul acumulatorului să se desfășoare normal, ca în cazul încărcărilor la intensități mici de curent.

Acidul sulfuric format în timpul încărcării în porii substanței active, datorită reacției (3.4):



$$2PbSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{înc.}} PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4, \qquad (5.18)$$

difuzează cu ușurință, în condițiile polarizării de concentrație practic nule. Astfel, procesele care au loc la încărcare se desfășoară în condițiile unei tensiuni la borne mai coborîtă decît la acumulatorul de referință, ceea ce permite fenomenului de difuzie să se desfășoare pînă la transformarea, aproape completă, a masei active, asigurînd în acest fel o mare porozitate bioxidului de plumb și un înalt grad de spongiozitate electrodului negativ. Tensiunea la borne crește abia după realizarea acestei transformări, întrerupînd încărcarea prin creșterea bruscă a tensiunii la borne și declanșarea procesului de electroliză.

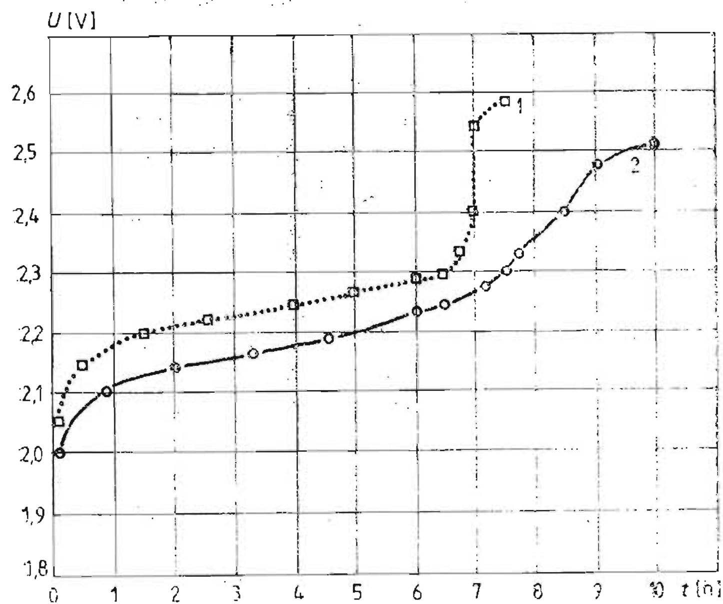


Fig. 5.8. Caracteristicile de încărcare ale acumulatorului Le 2: curba 1 cu electrolit obișnuit; curba 2 cu electrolit ultrasonat (C_n = 24 Ah, I_t = 2,6 A, t = 25°C) [8, 15].

În figura 5.8 curba 2 reprezintă caracteristica de încărcare a unui acumulator de tip Le 2, cu electrolitul ultrasonat timp de 12 min (ν = 1 MHz, I_u = 1,91 W/cm²), încărcat la intensitatea constantă I = 2,6 A [15].

Încărcarea unui acumulator de același tip, la aceeași intensitate a curentului electric, dar cu electrolit neultrasonat (folosit drept acumulator de referință), prezintă valori mai ridicate ale tensiunii de la borne, care crește brusc după timpul de încărcare de 7 h, ceea ce înseamnă că se realizează

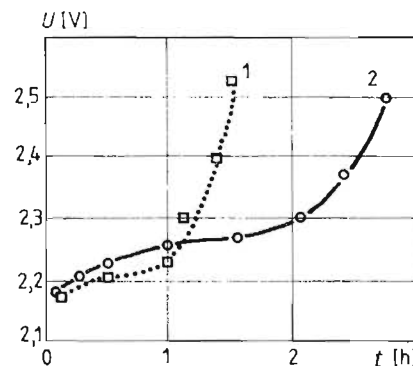


Fig. 5.9. Caracteristicile $U = U(t)$ ale unui acumulator PAS [16, 22, 23].

o încărcare a acumulatorului cu o capacitate mai mică cu cca 30% față de capacitatea nominală (fig. 5.8, curba 1). Cauza tensiunii mai ridicate de la bornele acumulatorului în timpul încărcării se datorește, după părerea noastră, unei polarizări mai accentuate la electrozi și realizării mai dificile a procesului de difuzie. În cazul încărcării la intensități mai mari ale curentului, procesul de difuzie se realizează cu mai mare greutate la acumulatorul de referință, fapt care dă naștere unei polarizări pronunțate la electrozi, ceea ce duce la creșterea bruscă a tensiunii la borne după un timp scurt de la începutul încărcării. În figura 5.9 curba 1 reprezintă caracteristica $U = U(t)$ a unui acumulator de tracțiune obișnuit, de tip PAS, cu C_n = 220 Ah, încărcat la o intensitate a curentului electric egală cu 55 A. După o încărcare de o oră și cincisprezece minute la intensitate constantă, tensiunea de încărcare crește brusc declanșînd „fierberea", respectiv degajarea de gaze rezultate din electroliza apei; astfel acțiunea de încărcare a acumulatorului este practic întreruptă. La un acumulator identic, cu electrolit ultrasonat, încărcat la aceeași intensitate a curentului electric, tensiunea de la borne se menține la valori mai coborîte un timp de încărcare aproape dublu [17, 20—23]. Aceasta se explică prin realizarea unei difuzii profunde, ceea ce permite o încărcare aproape completă și cu 88% mai mare decît la acumulatorul de referință (fig. 5.9, curba 2).

Ultrasonarea directă a acumulatorului, introdus în baia vibratorului, în timpul încărcării, contribuie la înlăturarea practic totală a polarizării electrozilor, pe de o parte, şi la realizarea unui proces de difuzie deosebit de intens, pe de altă parte. În acest fel încărcarea se desfăşoară în condiţiile

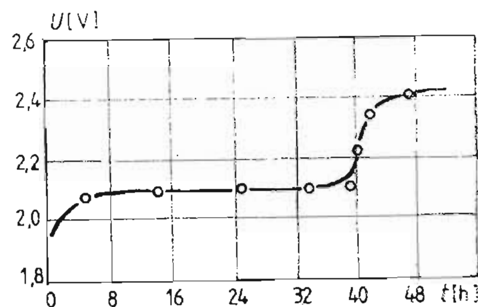


Fig. 5.10. Caracteristicile $U = U(t)$, pentru Le 3, ridicate în timpul ultrasonării acumulatorului ($C_n = 36$ Ah, $t = 25°C$).

unei tensiuni la borne deosebit de coborîte, asigurînd încărcarea completă a acumulatorului. În figura 5.10 este reprezentată caracteristica de încărcare $U = U(t)$ pentru un acumulator de tip Le 3 ($C_n = 36$ Ah), care a fost supus în timpul încărcării acţiunii unui cîmp ultrasonic cu frecvenţa de 1 MHz şi intensitatea acustică de 1,9 W/cm². Din figură se poate constata că tensiunea de la borne, în timpul încărcării acumulatorului în prezenţa cîmpului ultrasonic, se menţine la valoarea de 2,1 V pe toată durata încărcării complete a acestuia (pînă la $C_i = 39{,}5$ Ah), în timp ce în mod obişnuit tensiunea din timpul încărcării are o valoare aproximativ constantă între 2,25 V şi 2,3 V.

Rezultă deci că acumulatoarele cu electrolit ultrasonat trebuie încărcate un timp mai lung decît cele de referinţă, creîndu-li-se astfel posibilitatea de a acumula o cantitate mai mare de energie.

Dacă electrolitul este ultrasonat mai puţin de 6 min, deşi se obţine un oarecare surplus de ioni şi radicali liberi, aceştia sînt în număr insuficient pentru a produce efecte stimulative ale energiei de activare la acumulatoarele în care s-a introdus electrolitul respectiv. Caracteristica de încărcare $U = U(t)$ a acestor acumulatoare este identică cu cea a acumulatoarelor de referinţă, iar capacitatea de debitare este cu puţin mai mare decît cea a acumulatorului de referinţă şi, după cîteva cicluri revine la capacitatea nominală.

Capacitatea de debitare a acumulatoarelor ultrasonate. Stimularea energiei de activare a electrozilor de plumb, prin ultrasonarea electrolitului, constituie unul dintre factorii principali care determină creşterea capacităţii de debitare a acumulatorului. Datorită acestui fapt reacţiile de oxido-reducere se desfăşoară la electrozi cu o polarizare minimă, asigurînd schimbul de substanţă în întreaga masă activă, ceea ce determină acumularea şi debitarea unei cantităţi de electricitate maxime, la o tensiune de descărcare mai ridicată decît cea obişnuită, corespunzătoare acumulatorului de referinţă. Intensitatea curentului debitat de un acumulator, într-un circuit exterior, este rezultanta unor intensităţi mici de curent electric, ΔI_{0k}, care iau naştere în circuitul intern datorită proceselor producătoare de curent. Se poate astfel scrie

$$I_0 = \Delta I_{01} + \Delta I_{02} + \dots + \Delta I_{0n}, \quad I_0 = \sum_{k=1}^{n} \Delta I_{0k}. \qquad (5.19)$$

Raportînd intensitatea elementară la suprafaţa corespunzătoare, obţinem densitatea de curent $i = \mathrm{d}I/\mathrm{d}s \cos\alpha$ (α fiind unghiul dintre vectorul densitate de curent şi normala la suprafaţa elementară ds). Relaţia (5.19) se poate scrie în cazul general sub forma

$$I_0 = \iint_{(S_0)} \vec{i}_0 \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}s}, \qquad (5.20)$$

unde I_0 este suma tuturor curenţilor elementari dI debitaţi de întreaga suprafaţă activă a electrozilor.

În cazul acumulatorului cu electrolit ultrasonat, suma tuturor curenţilor elementari produşi în interiorul acumulatorului, I, se va exprima printr-o relaţie asemănătoare:

$$I = \iint_{(S)} \vec{i} \cdot \overrightarrow{\mathrm{d}s} \qquad (5.21)$$

cu deosebirea că suprafaţa activă S a electrozilor, datorită efectului ultrasonic [17, 19—21], este mai mare decît suprafaţa activă S_0 a acumulatorului de referinţă ($S > S_0$).

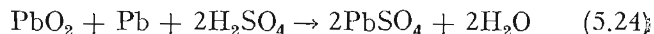
În cazul cînd acumulatorul ultrasonat debitează o intensitate de curent constantă, egală cu intensitatea curentului debitat de acumulatorul de referință ($I = I_0$), din relațiile (5.20) și (5.21) se obține în final:

$$\iint_{(S)} \vec{i} \cdot \vec{ds} = \iint_{(S_0)} \vec{i}_0 \cdot \vec{ds}. \qquad (5.22)$$

Ținînd seama că suprafața activă a electrozilor acumulatorului ultrasonat este mai mare decît suprafața electrozilor de referință ($S > S_0$), rezultă că

$$i < i_0. \qquad (5.23)$$

Densitatea de curent din acumulatorul ultrasonat este deci mai mică decît densitatea de curent din acumulatorul de referință, ceea ce înseamnă că, în acumulatorul ultrasonat, reacțiile de descărcare



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (5.24)$$

se desfășoară ca în condițiile unor descărcări la intensități mici de curent electric. În acest caz fenomenele care au loc la electrozi pot să angajeze în reacție aproape întreaga masă activă, procesul de difuzie asigurînd transportul necesar de acid sulfuric pînă în profunzimea electrozilor de plumb. Astfel, acumulatorul cu electrolit ultrasonat poate debita o cantitate mai mare de electricitate, ceea ce echivalează cu creșterea capacității de debitare a acestuia.

Dimpotrivă, la acumulatorul obișnuit, descărcat la aceeași intensitate ca și acumulatorul de probă, din cauza densităților de curent mai mari procesul de difuzie nu poate satisface cerințele de acid sulfuric, necesar reacțiilor de transformare, decît la suprafața electrozilor. Sulfatarea rapidă care apare împiedică pătrunderea acidului sulfuric în interiorul masei active, ceea ce are ca rezultat reducerea reacțiilor chimice, cu consecința reducerii rapide a t.e.m., respectiv a tensiunii de la borne. Capacitatea de debitare a acumulatorului obișnuit este astfel mult mai mică decît a acumulatorului cu electrolit ultrasonat.

Calculînd creșterea relativă a capacității de debitare a acumulatorului de probă cu ajutorul relației

$$C_r = \frac{\int_0^t I(t)\,dt - \int_0^{t_0} I_0(t)\,dt}{\int_0^{t_0} I_0(t)\,dt}, \qquad (5.25)$$

putem compara creșterile obținute prin activarea ultrasonică. Aici I și I_0 sînt intensitățile de descărcare a acumulatorului de probă și, respectiv, a celui de referință, iar t și t_0 duratele de descărcare ale acestora.

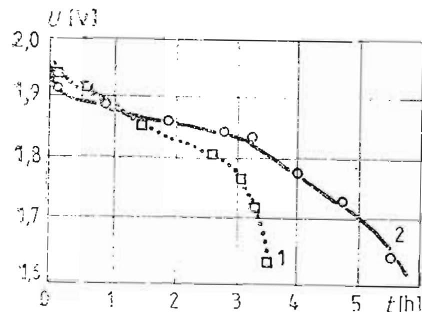


Fig. 5.11. Caracteristicile de debitare ale acumulatoarelor de tip D. Quaiser ($C_n = 4$ Ah), pentru curenți de intensități mici: curba 1 pentru acumulatorul de referință, iar curba 2 pentru cel de probă.

Într-adevăr, dacă studiem rezultatele experimentale, ele sînt în concordanță cu cele expuse. Din cercetările numeroase efectuate, prezentăm cîteva mai caracteristice.

Capacitatea debitată de un acumulator special de tip D. Quaiser cu electrolit ultrasonat ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 1,9$ W/cm^2, $t_u = 12$ min), la descărcarea printr-un curent de intensitate egală cu 0,6 A, este mai mare decît capacitatea acumulatorului de referință numai cu 29% (fig. 5.11), în timp ce la descărcarea printr-o intensitate mare de curent electric, $I = 4,9$ A (capacitatea nominală este de 4 Ah), se obține

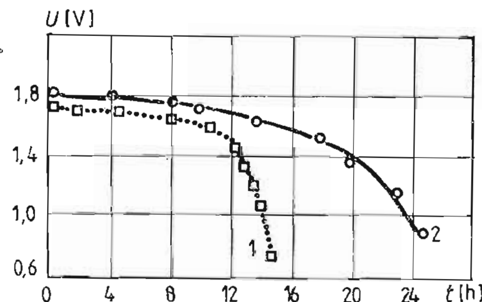


Fig. 5.12. Caracteristicile de debitare ale acumulatorului D. Quaiser prin intensități mari de curent ($C_r = 60\%$).

$C_r = 63\%$ (fig. 5.12); curbele 1 și 2 reprezintă caracteristicile $U = U(t)$ a acumulatorului de referință și, respectiv, a celui de probă.

În figura 5.13 sînt reprezentate caracteristicile $U = U(C)$ ale acumulatorului de tip Le 2 ($C_n = 24$ Ah), cu

electrolitul supus acțiunii unui cîmp ultrasonic cu aceleași caracteristici ca mai înainte și la același timp de acționare; curbele au fost ridicate pentru mai multe valori ale intensității de descărcare. Se poate constata că la descărcarea acumulatorului prin intensitatea de 4 A, relativ mică, procesul

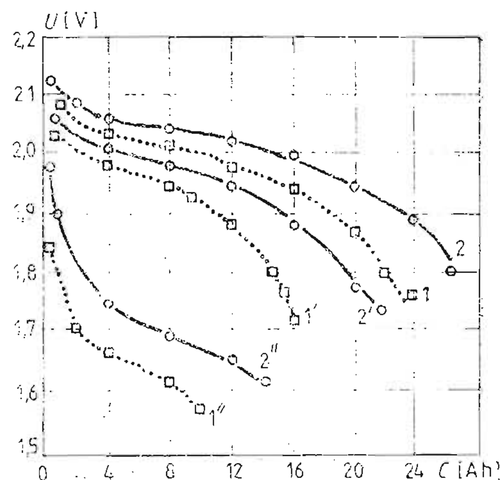


Fig. 5.13. Curbele de descărcare ale acumulatorului Le 2.

de difuzie se desfășoară aproape normal și la acumulatorul de referință, astfel încît creșterea capacității de debitare, obținută prin activare ultrasonică, este de numai 16%. La descărcarea prin curenți electrici de valori mai mari, în acumulatoarele de referință procesul de difuzie se desfășoară mai anevoios, iar creșterea capacității de debitare este mai mare: cu 28% pentru curentul de descărcare de 8 A și cu 74% pentru intensitatea de 10 A (fig. 5.13; curbele 1, 1' și 1'' reprezintă caracteristicile acumulatorului de referință, iar 2, 2' și 2'' caracteristicile acumulatorului de probă, pentru 4 A, 8 A și, respectiv, 10 A).

La temperaturi coborîte (negative) procesul de difuzie este mult frînat, fapt care micșorează serios capacitatea de debitare a acumulatorului. La acumulatoarele cu electrolit ultrasonat acest efect este atenuat în mare măsură, pe de o parte datorită micșorării viscozității soluției și, pe de altă parte, datorită densităților mai mici ale curentului din interior, cauzate de suprafața activă mai mare a electrozilor.

Raportul de transformare a substanței active, dat de relația (5.11), este mult mai mare. În cazul descărcării acumulatoarelor (de probă și de referință) la aceeași intensitate ($I = I_0$), raportul din (5.11) devine

$$\frac{m}{m_0} = \frac{t^2}{t_0^2}. \qquad (5.11')$$

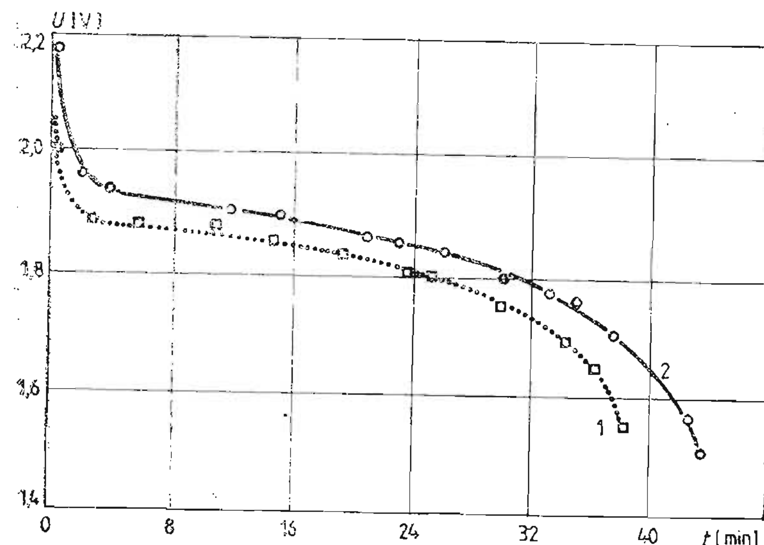


Fig. 5.14. Caracteristicile $U = U(t)$ ale acumulatorului Le 2, ultrasonat direct, în timpul încărcării ($t = 25°C$).

Un acumulator pentru pornirea autovehiculelor ($C_n = 44$ Ah), cu electrolit ultrasonat ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 1,9$ W/cm², $t_u = 12$ min), descărcat la temperatura de −6°C, prezintă un raport de transformare, față de acumulatorul de referință, de 1,56, ceea ce înseamnă o transformare a masei active cu 56% mai mult.

Ultrasonarea directă a acumulatorului nu dă rezultate semnificative. În figura 5.14 este reprezentată caracteristica acumulatorului Le 2 (ultrasonat direct, 60 min, în timpul încărcării, curba 2), la descărcarea cu o intensitate $I = 20$ A. În comparație cu acumulatorul de referință (curba 1), creșterea este numai de 14% (probabil fenomenul cavitațional a produs desprinderi de substanță activă de pe electrozi și alte efecte negative, necunoscute).

În literatura de specialitate [5] se arată că se poate determina capacitatea unui acumulator, dacă se cunoaște o valoare experimentală a acesteia, obținută la descărcarea printr-o anumită intensitate de curent electric. Cu ajutorul formulei

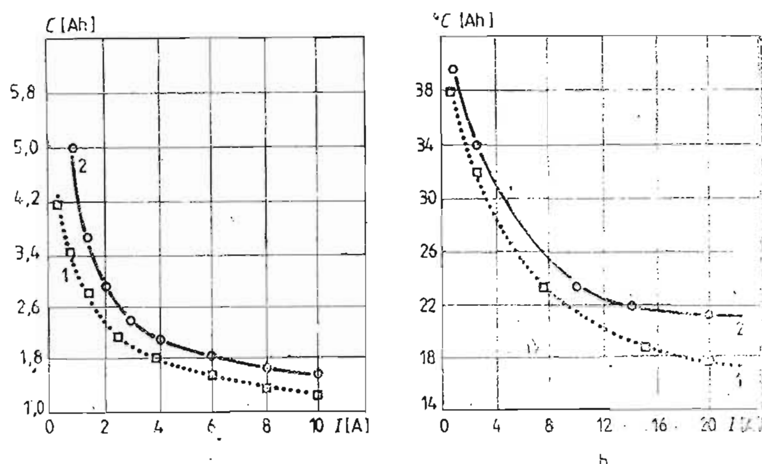


Fig. 5.15. Caracteristicile $C = C(I)$ ale acumulatorului D. Quaiser (curbele 1 pentru acumulatorul de referință, iar curbele 2 pentru acumulatorul de probă): a) reprezentare conform relației lui Peickert [5]; b) reprezentare pe baza determinărilor experimentale.

lui Peickert (3.17), respectiv (3.18), se pot calcula capacitățile de debitare pentru orice valoare a intensității curentului de descărcare.

Aplicînd însă relația (3.18) și calculînd capacitatea de debitare a acumulatorului D. Quaiser cu electrolit ultrasonat, pentru mai multe valori ale curentului de descărcare, și comparînd această funcție, $C = C(I)$, cu funcția corespunzătoare a acumulatorului de referință (fig. 5.15a, curba 1), se constată că între cele două caracteristici există o diferență de capacitate aproape constantă, ceea ce — de fapt — nu corespunde cu realitatea. Din experiențe rezultă că diferența dintre capacitatea de debitare a acumulatorului cu electrolit ultrasonat și capacitatea acumulatorului de referință se mărește la descărcarea prin intensități mari de curent electric (fig. 5.15b), cum de altfel se poate constata și din figurile 5.12 și 5.13. Aceasta duce la concluzia că aplicarea formulei lui Peickert este limitată, adică aceasta este valabilă numai pentru valori apropiate ale curenților de descărcare (de cel mult același ordin de mărime). După părerea noastră, este necesar ca la calcularea capacității acumulatorului, cu relația lui Peickert, să se folosească mai multe valori experimentale ale intensității și capacității de descărcare, situate în domeniul corespunzător următoarelor intensități: I_{10}, I_5, I_1, I_7, I_3.

5.1.6. Energia acumulatorului ultrasonat

Acumulatorul cu electrolit ultrasonat are calitatea de a înmagazina sub formă de energie chimică, datorită reacțiilor care au loc la electrozi în timpul încărcării, o cantitate de energie mai mare decît acumulatoarele obișnuite. Această energie se datorește transformării — la încărcare — a întregii mase active, fapt care face ca electrozii să prezinte suprafețe active mai întinse. Densitățile mici ale curentului de descărcare din interiorul acumulatorului de probă, care există datorită acestui fapt, fac ca t.e.m., respectiv tensiunea de descărcare de la borne să se mențină la valori mai ridicate în comparație cu cele ale acumulatorului de referință.

Dacă se calculează puterea debitată în timpul funcționării acumulatorului, parametru important în aplicațiile practice, se constată că aceasta se menține la valori mai ridicate și un timp mai îndelungat.

În figura 5.16 curba 2 reprezintă caracteristica $P = P(t)$ pentru acumulatorul de tracțiune de tip PAS cu electrolit

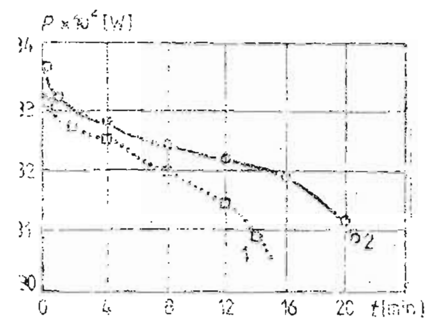


Fig. 5.16. Variația puterii în funcție de timpul de descărcare al unui acumulator PAS ($C = 220$ Ah, $t = 25°C$).

ultrasonat la frecvența de 1 MHz. Se constată că puterea debitată de acumulatorul de probă este constantă și acționează un timp mult mai mare în comparație cu puterea debitată de acumulatorul de referință (curba 1). Același lucru se poate spune și în cazul altor tipuri de acumulatoare. În

figura 5.17 este prezentată variația puterii unui acumulator static Le 2 în funcție de timpul de debitare (curba 2). Aceeași variație realizată experimental la acumulatorul de referință este reprezentată în figura 5.17, curba 1.

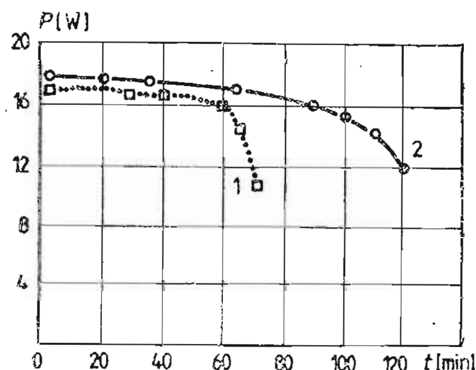


Fig. 5.17. Variația puterii unui acumulator Le 2 ($C_n = 24$ Ah, $\nu = 1$ MHz).

Aria cuprinsă între funcția $P = P(t)$ și axele de coordonate este numeric egală chiar cu energia debitată. Creșterea relativă a energiei de debitare a acumulatorului prin activare ultrasonică se determină cu ajutorul relației:

$$W_r = \frac{\int_0^t U(t)\, I(t)\, \mathrm{d}t - \int_0^{t_0} U_0(t)\, I_0(t)\, \mathrm{d}t}{\int_0^{t_0} U_0(t)\, I_0(t)\, \mathrm{d}t}, \qquad (5.26)$$

unde U și U_0 sînt tensiunile de descărcare a acumulatorului de probă și, respectiv, a celui de referință, I și I_0 intensitățile corespunzătoare, iar t și t_0 duratele corespunzătoare ale descărcărilor acumulatoarelor respective.

Creșterea energiei acumulatoarelor de tip PAS, ale căror caracteristici sînt reprezentate în figura 5.16, conform relației (5.26), este de 40 %, iar pentru tipul Le 2 de 60 % (fig. 5.18).

Avantajul suprafeței active mărite a electrozilor, realizată prin acționări ultrasonice, se manifestă și în cazul utilizării acumulatoarelor la temperaturi coborîte. Densitatea curentului din interiorul acumulatorului fiind mică, difuzia electrolitului prin porii plăcilor se poate realiza normal, permițînd funcționarea acumulatoarelor la parametrii optimali chiar și la temperaturi negative. În figura 5.19 este reprezentată variația tensiunii de la bornele unui acumulator de pornire obișnuit (curba 1), în funcție de energia debitată,

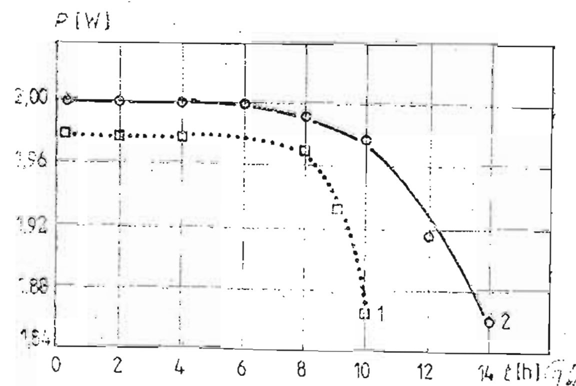


Fig. 5.18. Caracteristica $P = P(t)$ a unui acumulator de tip PAS ($I = 150$ A, $W_r = 40\%$): curba 1 pentru acumulatorul de referință, iar curba 2 pentru acumulatorul de probă.

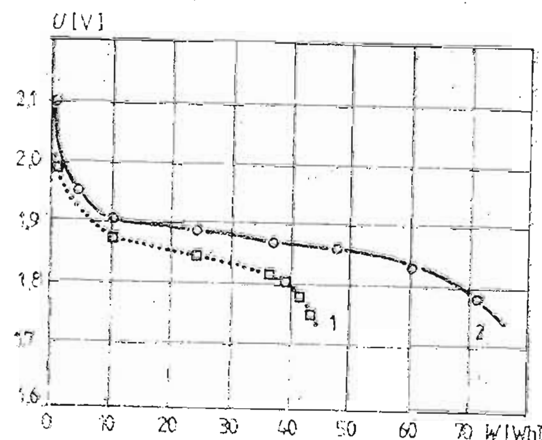


Fig. 5.19. Caracteristica $U = U(W)$ la un acumulator de pornire (2V/44Ah).

$U = U(W)$, și, respectiv, cu electrolit ultrasonat (curba 2). Descărcarea acumulatoarelor s-a efectuat la −15°C. Creșterea energiei debitate, conform relației (5.29), este de 75 %.

O importanță deosebită se acordă creșterii energiei specifice, mai ales la acumulatoarele de tracțiune. În acest sens există preocupări pentru reducerea masei bacurilor, a conexiunilor dintre electrozi și chiar a realizării unei suprafețe active mari, prin dublarea numărului de electrozi în același volum al acumulatorului, micșorîndu-se distanța dintre ei. Aceste perfecționări, odată cu obținerea de curenți de descărcare mai intenși, măresc și masa acumulatoarelor respective, dar ele nu pot depăși anumite limite. Astfel, de exemplu, apropierea prea mare a electrozilor creează pericolul de scurtcircuitare internă, care facilitează autodescărcarea acumulatoarelor respective.

Acționarea ultrasonică asupra soluției de acid sulfuric nu produce nici o modificare a masei acumulatorului. Creșterea suprafeței active are loc pe seama intensificării reacțiilor chimice și a altor procese ce se desfășoară la electrozi, reacții în care intervin substanțele existente, activîndu-le cu ajutorul fenomenului cavitațional, respectiv a produșilor acestuia: ionii și radicalii liberi. Stimularea energiei de activare, prin această metodă neconvențională (ultrasonarea electrolitului), este de o importanță deosebită, în special pentru acumulatoarele transportabile, căci creșterea capacității și energiei de debitare la aceste acumulatoare duce și la creșterea energiei specifice a acestora. Astfel, avînd în vedere că masa acumulatorului nu se modifică în urma acționării ultrasonice asupra electrolitului, din relația (3.25) rezultă că

$$\frac{w_s}{w_{s_0}} = \frac{W}{W_0}, \qquad (5.27)$$

de unde se obține și creșterea relativă a energiei specifice:

$$w_r = \frac{w_s - w_{s_0}}{w_{s_0}} = \frac{W - W_0}{W_0}. \qquad (5.28)$$

Din relația (5.28) se trage concluzia că orice creștere a energiei specifice a acumulatorului prin acționare ultrasonică este egală cu creșterea energiei de debitare a acestuia. Tot din relația (5.28) mai rezultă că energia specifică a acumulatoarelor de tracțiune de tip PAS crește cu 40%, iar a celor de tip Lc 2 cu 69%, în urma acționării ultrasonice (referindu-ne la exemplele descrise mai înainte).

Utilizarea acestor tehnologii neconvenționale asupra acumulatoarelor asigură o creștere a energiei specifice mult mai mare în comparație cu tehnologiile obișnuite, pentru care

sînt prevăzute în prezent (prin metode clasice) creșteri maxime de 20%. Aceasta deschide perspective de viitor privind orientarea și asupra altor tehnologii neconvenționale, cu care s-ar putea asigura creșteri și mai mari ale unor energii de activare, creîndu-se astfel multe disponibilități energetice.

5.1.7. Calitatea parametrilor de exploatare

Acumulatoare statice mici. Acumulatoarele de tip staționar, mici, au o largă utilizare în laboratoarele de cercetări și în diferite ateliere, pentru alimentarea aparatelor de măsură, precum și pentru alte diverse utilizări.

Regimul normal de funcționare este stabilit pentru debitarea capacității nominale în 10 h, iar descărcarea prin intensitatea de curent I_{10}, pînă la tensiunea minimă la borne $U = 1{,}8$ V, dar pot fi utilizate și la debitări de curenți mai mari: I_5, I_3, I_1 etc.

Acumulatorul special de tip mic, D. Quaiser, produs în R. D. Germană (Dresda), are bacul confecționat din polistiren, iar electrozii din plumb spongios (fig. 5.20a). Electrolitul utilizat este o soluție de H_2SO_4, în concentrație de 1,285 g/cm^3. Durata difuziei acidului sulfuric în porii electrozilor este de 8—10 h. Tensiunea minimă de la borne este $U = 1{,}75$ V, iar intensitatea maximă de descărcare, admisă, este $I = 0{,}7$ A. Electrolitul, în concentrația menționată mai înainte, supus acțiunii unui cîmp ultrasonic de 1 MHz timp de 6 și 12 min și de 2 MHz timp de 12 și, respectiv, 20 min, a fost introdus în acumulatoarele respective în conformitate cu instrucțiunile fabricii constructoare. Difuzia în interiorul electrozilor poroși de plumb s-a realizat mai repede cu două ore. Datorită acestui fapt, în timpul celor patru cicluri de încărcare-descărcare aproape întreaga cantitate de substanță activă a suferit transformările necesare, creîndu-se astfel o suprafață activă deosebit de mare în comparație cu cea a acumulatorului de referință, ceea ce a contribuit la creșterea corespunzătoare a capacității de debitare (fig. 5.21). În tabelul 5.1 sînt prezentate unele rezultate obținute în urma utilizării în acumulatoarele de 2 V/4 Ah a soluțiilor de H_2SO_4 ultrasonate. Valorile creșterilor relative C_r și w_{sr}, conform relațiilor (5.25) și (5.28), au fost măsurate pentru mai multe condiții de ultrasonare [9—13].

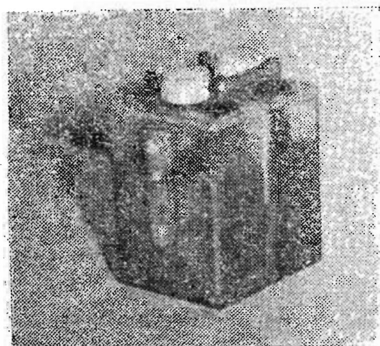
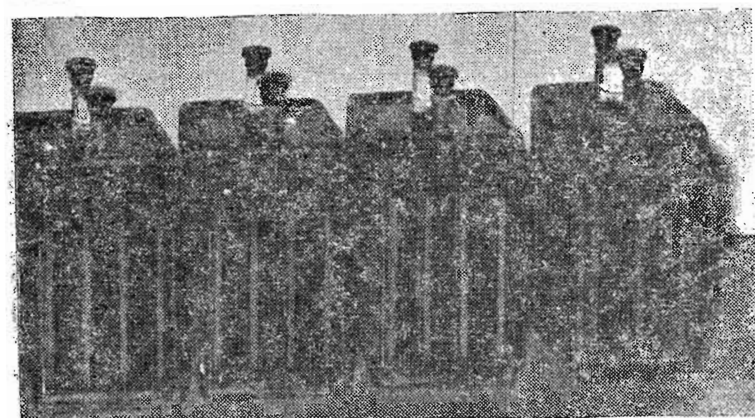


Fig. 5.20. Acumulatoare cu plumb utilizate în cercetare: a. D. Quaiser ($C_n = 5$ Ah); b) Le 2 ($C_n = 24$ Ah).

← a

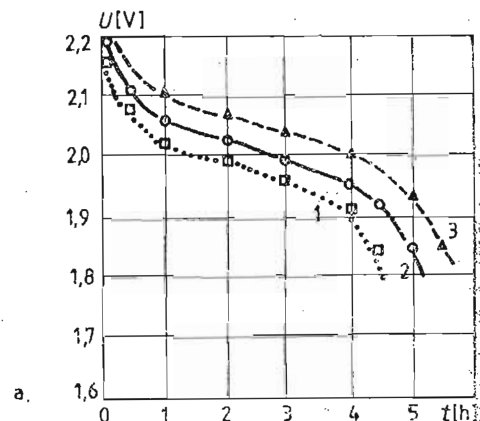
b ↓



Tabelul 5.1

Rezistența de descărcare R_c [Ω]	Intensitatea de descărcare I [A]	Capacitatea de debitare			Energia specifică w_{sr} [%]	Timpul de ultrasonare t_u [min]	Frecvența ν [MHz]	Observații
		ultrasonat C [Ah]	neultrasonat C_0 [Ah]	creșterea relativă C_r [%]				
2,88	0,75	—	3,03	—	—	0	0	
2,88	0,75	4,10	2,98	35,00	37,00	6	1	neultrasonat
2,88	0,78	4,35	2,98	43,56	47,00	12	1	
2,66	0,78	3,18	2,90	10,00	12,00	12	2	
2,66	0,82	3,96	2,90	36,50	20,00	20	2	

Creșterea energiei de debitare prin ultrasonare, precum și a energiei specifice cu pînă la 47 %, fără nici o modificare adusă acumulatoarelor, sînt de o importanță deosebită în utilizarea acestora la alimentarea aparaturii montate pe autovehicule și pe aeronave.



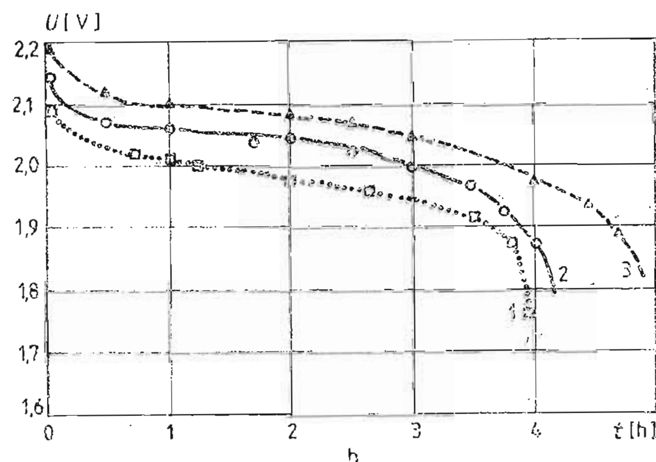


Fig. 5.21. Caracteristicile $U = U(t)$ ale acumulatorului D. Quaiser.

Caracteristicile $U = U(t)$, prezentate în figura 5.21, au fost obținute la descărcarea acumulatorului D. Quaiser printr-o rezistență constantă ($R = 2,3$ Ω), în cazul utilizării electrolitului ultrasonat, în comparație cu acumulatorul de referință (fig. 5.21 a și b, curba 1), astfel: fig. 5.21a — electrolitul

ultrasonat cu $\nu_1 = 1$ MHz și expunere 6 min (curba 2), respectiv 12 min (curba 3); fig. 5.21b — ultrasonare cu $\nu_2 = 2$ MHz și expunere 12 min (curba 2), respectiv 20 min (curba 3).

Ultrasonarea electrolitului creează posibilitatea acumulatoarelor D. Quaiser să funcționeze normal și la debitare a unor curenți de valori mari, care depășesc cu mult limitele stabilite. Aceasta se datorește desfășurării transportului de acid sulfuric în porii plăcilor de plumb pînă în adîncime, căci densitatea de curent din interiorul acumulatorului este mică, fiindcă suprafața activă este mult mai mare decît cea a electrozilor acumulatorului de referință (§5.5). În figura 5.22 sînt reprezentate spre exemplificare curbele $U = U(t)$, ridicate la un acumulator cu electrolit supus acțiunii unui cîmp ultrasonic cu $\nu = 2$ MHz, timp de 30 min (curba 2) și la un acumulator de referință (curba 1), la descărcarea printr-o rezistență constantă $R_e = 0,1\ \Omega$.

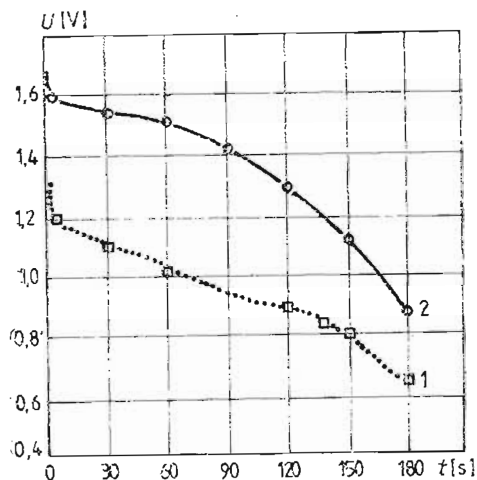


Fig. 5.22. Variația $U = U(t)$ la descărcarea prin $R_e = 0,1\ \Omega$ ($t = 25°C$).

Panta mai lină a caracteristicii de descărcare a acumulatorului de probă evidențiază posibilitatea utilizării și la descărcarea prin curenți intenși.

Puterea realizată, cu 72% mai ridicată, și energia debitată, cu 120% mai mare, evidențiază performanțele care se pot realiza la acumulatoarele D. Quiaser prin acționări ultrasonice asupra lor.

Efectul produs de ultrasunete asupra soluției de acid sulfuric se datorește în special fenomenului cavitațional care apare la frecvențe înalte în bule de natură gazoasă (§1.4).

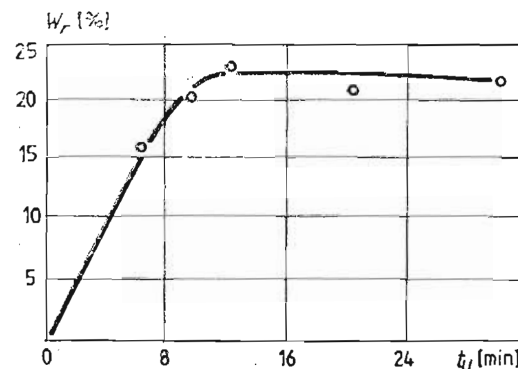


Fig. 5.23. Creșterea energiei acumulatorului D. Quaiser în funcție de durata de ultrasonare.

După degazarea acidului sulfuric acest fenomen nu mai poate avea loc, iar efectele stimulative ale ultrasunetului ating o valoare limită. Dacă însă se barbotează aer sub formă de bule mici în timpul ultrasonării, cavitația reapare, efectul ultrasonic fiind sporit. În figura 5.23 se reprezintă variația energiei de debitare a acumulatoarelor D. Quaiser în funcție de timpul de acționare ultrasonică. Energia crește pînă la timpul de ultrasonare de 12 min, după care se menține constantă. Dacă însă se barbotează aer în electrolit pe toată durata acționării, efectul ultrasonic poate fi sporit. În figura 5.24 sînt reprezentate caracteristicile $U = U(t)$ pentru acumulatoarele studiate: curba 1 caracteristica pentru acumulatorul de referință, curba 2 caracteristica realizată la acumulatorul cu electrolitul ultrasonat 12 min, curba 3 caracteristica în cazul barbotării de aer în timpul ultrasonării ($t_u = 25$ min). Se observă o reală creștere a energiei de debitare prin barbotare. Prin aplicarea unor metode potrivite de ultrasonare, combinate cu barbotarea de aer sau chiar oxigen, se pot obține sporuri mai însemnate ale energiei de debitare a acumulatoarelor.

Prin folosirea electrolitului ultrasonat, datorită măririi suprafeței active a electrozilor, densitatea de energie debitată de acumulatorul D. Quaiser crește cu 23,4% la descărcarea prin curenți de intensități mici (I_2, I_1) și se dublează

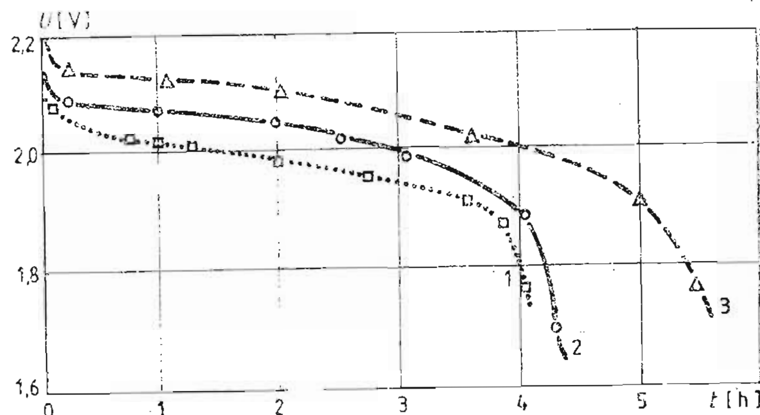


Fig. 5.24. Caracteristicile $U = U(t)$ ale unui acumulator D. Quaiser ($\nu = 1$ MHz, $R = 2,6$ Ω) [8].

la descărcarea prin curenți de intensități foarte mari (pentru $I = 30$ A, corespunzător descărcării acumulatorului în 90 s, densitatea de energie debitată este de două ori mai mare decît cea a acumulatorului de referință).

Tipurile de acumulatoare mici, fabricate în R. S. România (fig. 5.20b), sînt alcătuite din plăci pozitive și negative, cu pastă activă, fixate pe un grătar special de plumb și introduse în vase de sticlă presată [4]. Cele studiate în acest paragraf sînt Le 2, cu $C_n = 26$ Ah și Le 3 cu $C_n = 36$ Ah pentru I_{10}.

Electrolitul utilizat are, la temperatura de 25°C, densitatea $d = 1,24$ g/cm³. Încărcarea acumulatorului se face obișnuit cu un curent I_{10}; la fel descărcarea. Pentru descărcări forțate, prin I_3, I_4, I_5, tensiunea limită de la bornele acumulatorului este cuprinsă între 1,7 V și 1,75 V. Descărcările prin intensități mari de curent electric ($I_{30\,min}$, $I_{40\,min}$) solicită, pentru realizarea reacțiilor, cantități mari de acid sulfuric și, neputînd fi difuzate în profunzime, se produce o sulfatare puternică a suprafeței electrozilor. La descărcarea prin astfel de curenți capacitatea acumulatoarelor neultrasonate este foarte mică, iar caracteristicile au pante foarte abrupte; cu alte cuvinte, nu se pot utiliza la debitarea unor curenți de intensitate mare.

Acumulatoarele Le 2 și Le 3 cu electrolit ultrasonat suportă în condiții optime descărcările în șocuri, din motivele prezentate în 5.1.2.

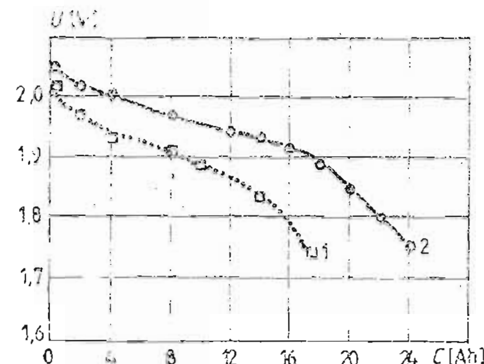


Fig. 5.25. Caracteristicile $U = U(C)$ ale acumulatorului Le 3 ($C_n = 36$ Ah).

În figura 5.25 sînt reprezentate caracteristicile de debitare a două acumulatoare Le 3, descărcate la intensitatea constantă de 20 A, unul cu electrolitul ultrasonat (curba 2), iar celălalt cu electrolitul neultrasonat, deci de referință (curba 1). Energia acumulatorului de probă (cu electrolitul ultrasonat la $\nu = 1$ MHz, $I_u = 3,50$ W/cm², $t_u = 9$ min) este mai mare cu 35% față de energia acumulatorului de referință.

La utilizarea în acumulatorul Le 3 a unui electrolit ultrasonat timp de 10 min cu o intensitate de 6 W/cm² ($\nu = 1$ MHz) se obțin creșteri ale capacității de debitare cu 39% mai mari decît la acumulatorul de referință (fig. 5.26). Comparînd aceste creșteri cu rezultatele obținute în urma ultrasonării electrolitului cu un generator cu frecvența de 1 MHz, la intensitatea de 1,91 W/cm² timp de 12 min [8, 9, 17] se constată că se obțin valori apropiate ale creșterii capacității de debitare (tabelul 5.2).

Limita spre care tind valorile capacității și energiei debitate de acumulatoarele supuse acționărilor ultrasonice (tabelul 5.2) se datorește, după părerea noastră, dependenței efectului activant de prezența în electrolit a nucleelor cavi-

Tabelul 5.2

Tipul de acumulator	Capacitatea nominală C_n [Ah]	Intensitatea curentului de descărcare [A]	Energia debitată [Wh]	Creșterea energiei specifice w_r [%]	Intensitatea acustică [W/cm²]	Timpul de ultrasonare [min]	ν
	36,00	20,00	27,27	—	0	0	
Le 3	36,00	20,00	43,56	59	3,50	9	1 MHz
	36,00	20,00	44,57	62	6,00	10	
			43,56	59	1,91	12	

ționale. La intensități acustice mari, degazarea lichidului are loc într-un timp scurt, după care efectul cavitațional încetează să mai aibă loc. Ionizările din bulele de cavitație, ruperea moleculelor electrolitului și a moleculelor de apă, în urma imploziei bulei (v. 5.1.4) au loc mai rapid la intensități acustice mai mari și se desfășoară cu eficiență maximă, fapt care asigură producerea într-un timp scurt a cantităților de ioni de H^+, de OH^-, de HSO_4^- și de radicali liberi egale cu

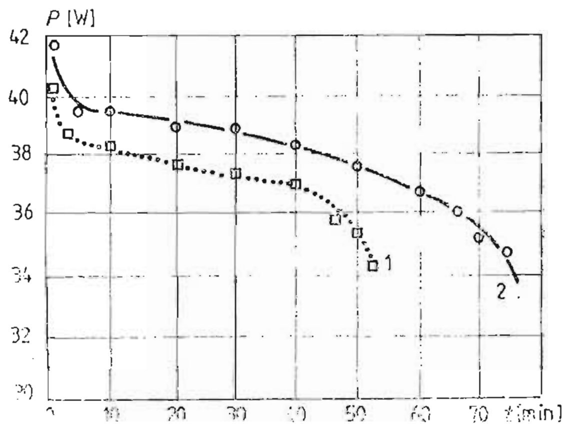


Fig. 5.26. Variația puterii de debitare a acumulatorului cu electrolit ultrasonat (curba 2) și cu electrolit neultrasonat (curba 1).

cele realizate la intensități acustice mai mici în timpul limită de ultrasonare.

Autodescărcarea acumulatoarelor de tip Le, cu electrolit ultrasonat, încărcate și menținute în stare de neutilizare, izolate de sol și cu electrozii liberi, neconectați la un circuit exterior, este mai mică decît cea constatată la acumulatoarele de referință.

În figura 5.27 este reprezentată reducerea capacității de debitare în funcție de durata de repaus (numărul de zile a

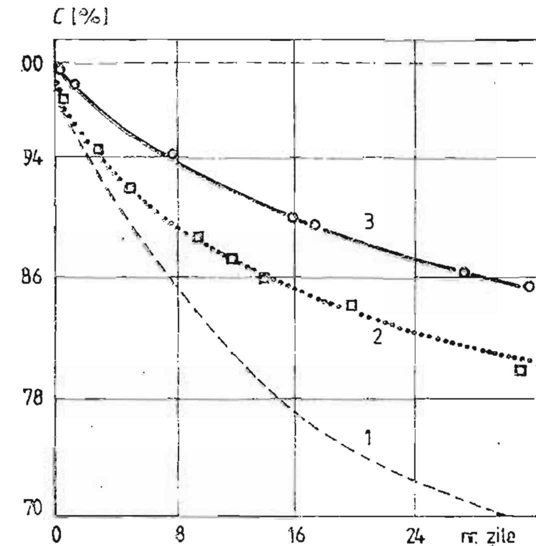


Fig. 5.27. Caracteristicile de autodescărcare ale acumulatorului Le 3.

24 h), pentru acumulatorul de referință Le 2 (teoretic, conform normelor în vigoare [4], curba 1) și realizarea experimentală în laborator (curba 2), cu datele din tabelul 3.1. Autodescărcarea unui acumulator identic, în care s-a introdus electrolit ultrasonat 12 min ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 1{,}91$ W/cm²) este reprezentată prin curba 3.

După **32** zile de repaus (nefolosire) capacitatea acumulatorului ultrasonat este mai mare decît limita admisă (STAS 444-79) pentru 16 zile de repaus *.

Acumulatoare pentru pornirea autovehiculelor. Acumulatoarele de pornire au o mare răspîndire în economia națională. În fabricația modernă se urmărește realizarea unor elec-

* Experimentările s-au făcut asupra unor acumulatoare Le 3 noi, în care procesele de autodescărcare au fost de natură chimică și electrochimică.

trozi cu suprafețe active cît mai mari pentru a putea debita curenți de intensitatea necesară pornirii autovehiculelor.

Aplicarea tehnologiei ultrasonice, în prepararea electrolitului acestui tip de acumulator, permite o creștere însemnată a suprafeței active, ceea ce asigură în circuitul intern existența unor densități mici de curent, chiar și în timpul debitării, în exterior, a unor curenți intenși de sute de amperi, necesari pornirii motoarelor autovehiculelor.

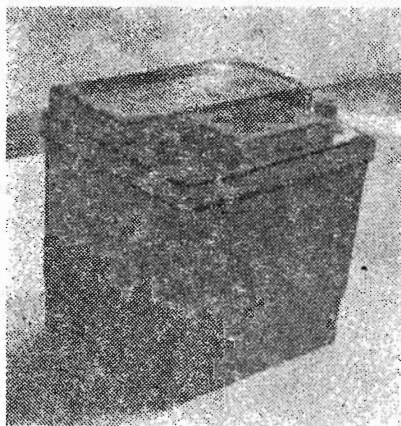
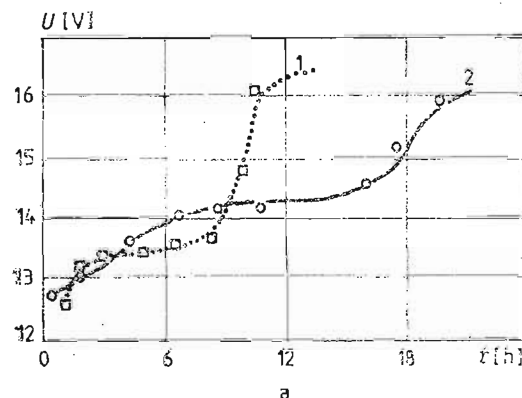


Fig. 5.28. Bateria de pornire, experimentată (C_n = 44 Ah, U = 12 V).

Cercetările noastre s-au concentrat asupra bateriilor de acumulatoare de tipul 12 V/44 Ah, utilizate cu precădere la pornirea autoturismelor (fig. 5.28).

Soluția de acid sulfuric, cu densitatea d = 1,26 g/cm^3, a fost supusă timp de 12 min acțiunii unui cîmp ultrasonic produs de un generator piezoelectric (ν = 1 MHz, I_u = = 2 W/cm^2), la temperatura constantă de 25°C. Electrolitul, răcit la 10°C, a fost apoi introdus în elemenții bateriei, iar după 3 h s-a trecut la încărcarea acesteia. Formarea a fost realizată în patru cicluri cu intensitatea I = 4,4 A la încărcare și cu I = 1 A la descărcare. Aceste cicluri încărcare-descărcare sînt necesare și suficiente pentru ca surplusul de ioni H^+, OH^-, HSO_4^-, radicalii liberi bogați în energie și reacțiile chimice declanșate de ultrasunete să faciliteze difuzia și reacțiile de la electrozi, antrenînd întreaga masă activă în transformările care au loc. Crearea unor electrozi de PbO_2 cu un înalt grad de porozitate, ca și a electrozilor negativi deosebit de spongioși, mărește mult suprafața lor activă.

Această calitate permite desfășurarea încărcării bateriei cu o polarizare minimă a electrozilor, ceea ce face ca tensiunea de la borne să se mențină la valori coborîte, sub o tensiune mai mică decît tensiunea limită de apariție a electrolizei apei, tot timpul necesar transformării masei active. În consecință,



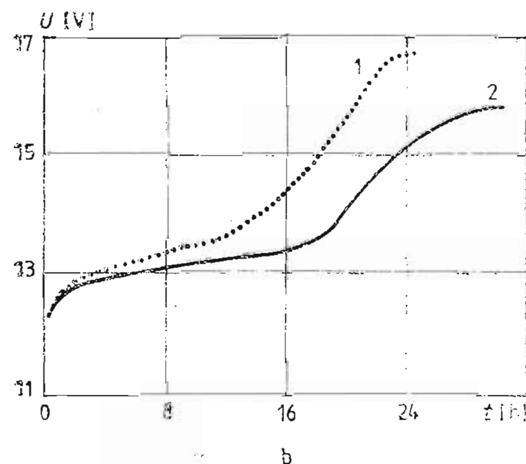


Fig. 5.29. Caracteristicile de încărcare ale bateriei de pornire.

bateria cu electrolit ultrasonat poate acumula o cantitate mult mai mare de electricitate în comparație cu bateria de referință. În figura 5.29 sînt prezentate caracteristicile de încărcare ale acestor baterii: a) pentru curentul de încărcare

$I = 4{,}4$ A (curba 1 caracteristica bateriei de referință, curba 2 caracteristica bateriei de probă); b) pentru curentul de încărcare $I = 2{,}2$ A.

Datorită acumulării unei cantități mai mari de energie electrică, prin transformarea ei în energie chimică, capaci-

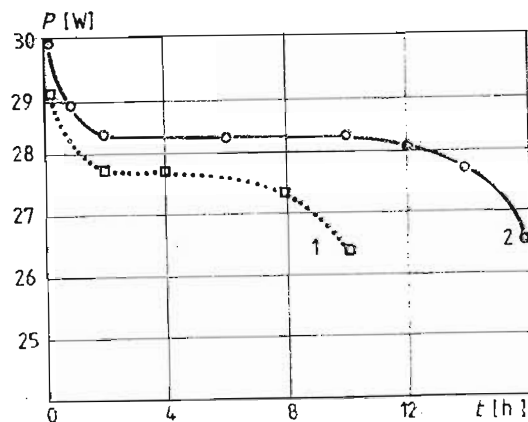


Fig. 5.30. Variația $P = P(t)$ la bateria de 44 Ah/12 V, la descărcarea prin $I = 2{,}2$ A.

tatea de debitare a bateriei cu electrolit ultrasonat crește. În figura 5.30 se reprezintă rezultatele obținute în timpul debitării curentului electric (ciclul 8). Se poate constata că puterea debitată de bateria de probă (curba 2) se menține constantă și la valori mai ridicate decît puterea bateriei de referință (curba 1).

Suprafața activă mare (întinsă), a electrozilor de plumb, permite desfășurarea aproape normală a reacțiilor care au loc la electrozi în condițiile funcționării acumulatoarelor ultrasonate la temperaturi scăzute, fapt deosebit de important pentru acumulatoarele utilizate la pornirea autovehiculelor. În figura 5.31 sînt reprezentate grafic rezultatele obținute în cazul descărcării bateriilor, de 12 V și 44 Ah, la intensitatea constantă $I = 2{,}2$ A, la temperatura de 7°C. Puterea bateriei de probă (curba 2) se menține la valori mai ridicate decît puterea bateriei de referință (curba 1), determinată pînă la tensiunea de la borne de 1,8 V.

Pentru o putere limită minimă de 22,5 W energia acumulatorului de probă crește cu 75% față de acumulatorul de referință.

Acumulatoarele cu electrolit ultrasonat se comportă ireproșabil pe autovehicule. Cercetările efectuate în perioade cu temperaturi scăzute pînă la −15°C (decembrie-februarie) au evidențiat o funcționare normală a acestora și la temperaturi negative.

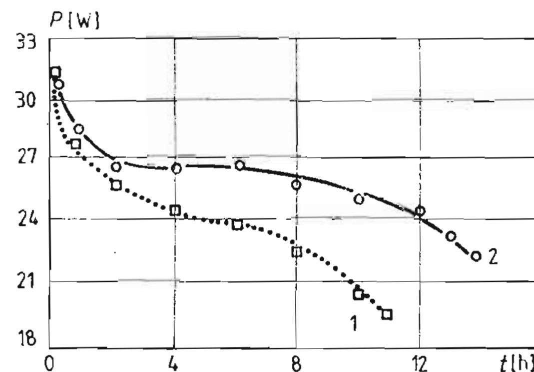


Fig. 5.31. Variația $P = P(t)$ la temperatura de 7°C.

Utilizarea bateriei de pornire cu electrolit ultrasonat pe autovehicule nu-i dăunează acesteia. Măsurările, efectuate după utilizarea ei timp de 120 de zile pe autovehicul, indică o creștere a puterii de debitare față de caracteristica $P = P(t)$ stabilită înaintea montării pe autovehicul (fig. 5.32).

La temperaturi negative reacțiile chimice de producere a curentului electric și procesul de difuzie se desfășoară aproape normal, datorită densității mici de curent din interiorul acumulatorului ultrasonat, conform relației (3.4). Ținînd seama de cercetările întreprinse de E. Krepakova [26], se poate trage concluzia că acționarea ultrasonică contribuie și la prelungirea duratei de serviciu (constatare verificată experimental [12]).

Într-adevăr, în urma cercetărilor efectuate de noi se constată că capacitatea de debitare a acumulatorului de probă este destul de puțin influențată de temperaturile negative, pe cînd bateriile de referință la astfel de temperaturi își reduc capacitatea de debitare sub 50%.

În figura 5.33 este prezentată variația capacității de debitare în funcție de numărul de cicluri obținut în urma descărcării unei baterii printr-o rezistență constantă, la temperatura mediului ambiant. Dacă se urmărește variația capacită-

ții în funcție de numărul de cicluri, respectiv în funcție de temperatură, se constată că capacitatea bateriei de referință scade cînd temperatura mediului ambiant se apropie de zero, pentru ca la temperaturi negative să scadă brusc sub valoarea

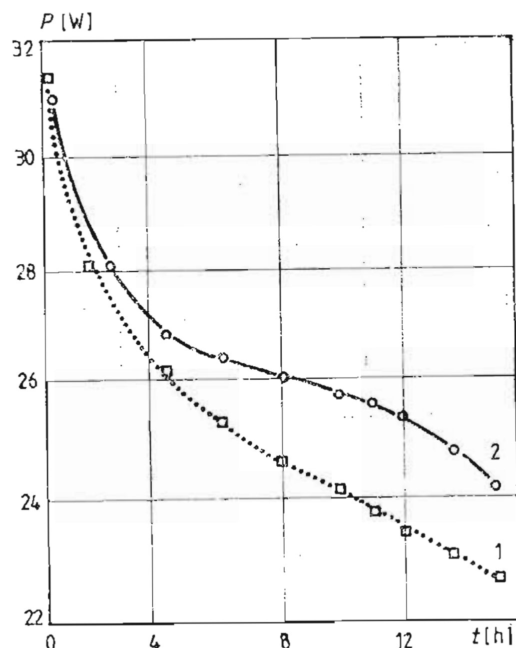


Fig. 5.32. Variația puterii în funcție de timpul de descărcare la o baterie utilizată pe un autovehicul (44 Ah/12 V): curba 1 înainte de montarea pe autovehicul, iar curba 2 după utilizarea pe autovehicul.

admisă (fig. 5.33, curba 1). Bateria cu electrolit ultrasonat nu este influențată de temperaturile negative, procesul de difuzie desfășurîndu-se normal, astfel că, evident, și durata de serviciu se prelungește (fig. 5.33, curba 2). De exemplu, baterii de 12 V/150 Ah, cu electrolit ultrasonat, utilizate la pornirea motostivuitoarelor, au avut o durată de serviciu cu 240 % mai mare decît bateriile de referință*.

* Bateriile ultrasonate (12 V/110 Ah), montate pe autovehicule care au rulat pe șantierul Canalului Dunăre-Marea Neagră, au atins o durată de funcționare de 3,5 ori mai mare decît bateriile neultrasonate.

Acumulatoare de tracțiune. Cercetările au fost efectuate asupra acumulatoarelor de tipul 4 PAS VV245, cu capacitatea nominală de 320 V (fig. 5.34). Acționarea ultrasonică s-a efectuat asupra electrolitului (soluție de acid sulfuric

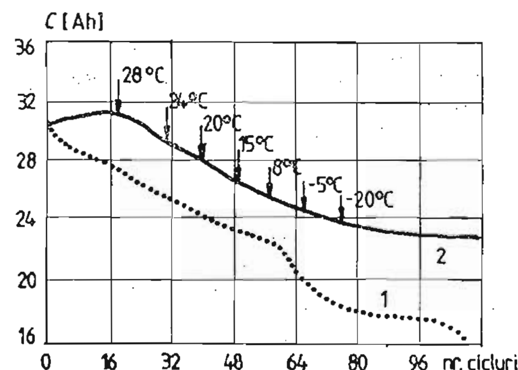


Fig. 5.33. Dependența capacității de debitare de numărul de cicluri și de temperatură (44 Ah/12 V).

cu $d = 1{,}26$ g/cm³), ultrasonat timp de 12 min la temperatura de 25°C, cu un generator piezoelectric avînd = 1 MHz și $I_u = 2$ W/cm².

Electrolitul, introdus în acumulatoarele PAS la două zile de la ultrasonare, a fost ținut pentru difuzia în interiorul electrozilor 10 h, după care s-a trecut la realizarea celor cinci cicluri de formare: încărcarea la 10 A și descărcarea la 6 A. În figura 5.35 sînt reprezentate caracteristicile de încărcare după ultimul ciclu de formare. Încărcarea acumulatoarelor s-a efectuat cu $I = 55$ A = const. Se poate observa că tensiunea de la bornele acumulatorului de probă se menține la valori scăzute două ore și treizeci de minute (curba 2), în timp ce la acumulatorul de referință valorile coborîte se mențin numai o oră și cincisprezece minute (curba 1).

Considerăm că una dintre principalele cauze se datorește proceselor electrochimice de oxidoreducere intensificate prin acționare ultrasonică asupra soluției de acid sulfuric, ceea ce a contribuit, în ciclurile de formare, la crearea unei suprafețe active mult mărite. Aceasta a permis încărcarea acumulatorului de probă la intensități mari de curent; în plus, polarizarea electrozilor fiind aproape inexistentă, tensiunea de la borne s-a putut menține la valori coborîte, permițînd o încărcare aproape completă.

În aceleaşi condiţii de încărcare, la acumulatoarele de referinţă apare o polarizare puternică a electrozilor, ceea ce duce la creşterea bruscă a tensiunii de la borne şi la apariţia electrolizei apei, procesul de difuzie încetează, iar acumula-

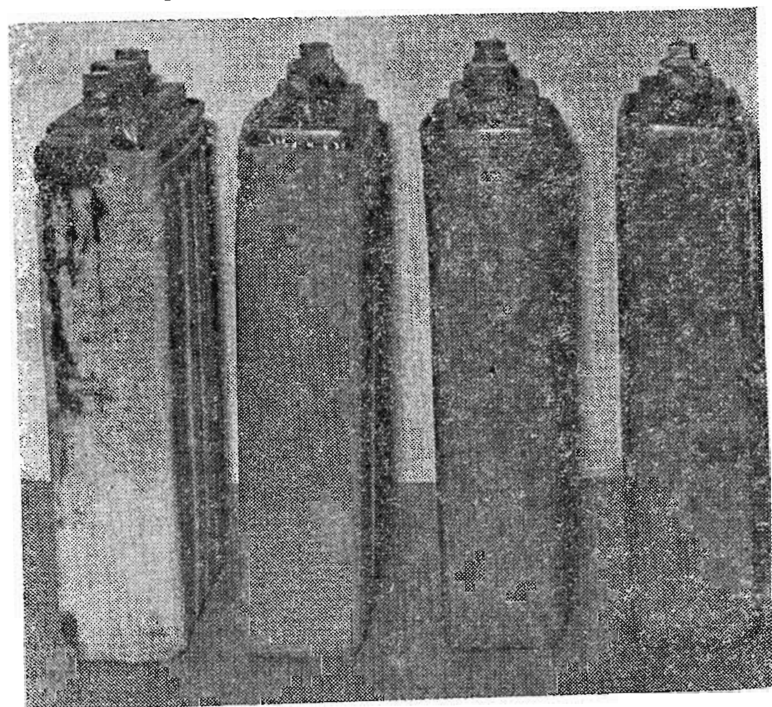


Fig. 5.34. Acumulatoare de tip PAS (C_n = 220 Ah).

torul se încarcă incomplet. La descărcarea acumulatoarelor se pune în evidenţă acest fapt. În figura 5.36 se reprezintă caracteristicile de debitare ale aceloraşi acumulatoare, la curentul de descărcare $I = I_0 = 10$ A. Se poate constata că creşterea capacităţii de debitare faţă de acumulatorul de referinţă este cu 40% mai mare. La descărcarea prin intensităţi mari de curent, aceste creşteri sînt şi mai accentuate. Bateriile PAS cu electrolit ultrasonat, respectiv cu suprafaţa activă a electrozilor mult extinsă, debitează o putere mai mare, cu o pantă lină (fig. 5.37, curba 2), la descărcarea cu $I = 150$ A, în timp ce bateria de referinţă prezintă o pantă lină pentru un timp de descărcare mult mai scurt (fig. 5.37, curba 1).

Dacă se consideră ca limită inferioară puterea de 3120 W (un motor electric de tracţiune dezvoltă o putere de cca 3 kW), creşterea puterii debitate obţinută prin acţionare

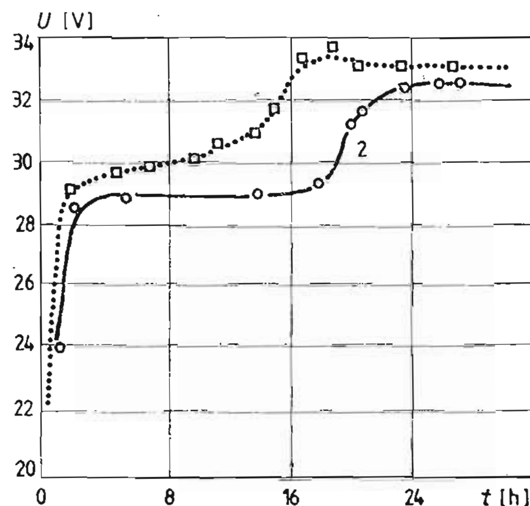


Fig. 5.35. Caracteristicile de încărcare ale acumulatoarelor de tracţiune PAS.

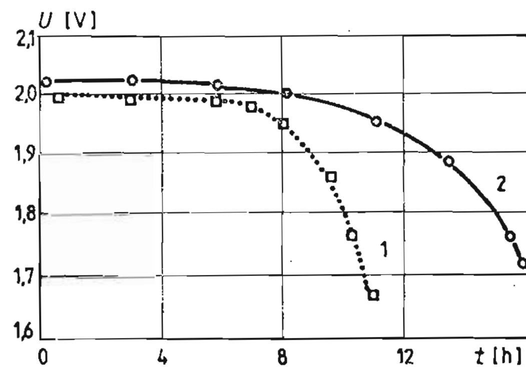


Fig. 5.36. Caracteristicile $U = U(t)$ ale unui acumulator PAS: curba 1 pentru referinţă, curba 2 pentru acumulatorul de probă.

ultrasonică este cu 58% mai mare. Datorită creşterii energiei acumulatoarelor ultrasonate, electrovehiculele acţionate cu acestea efectuează un lucru mecanic util mai mare decît cele de referinţă.

Cercetările aplicative au fost efectuate cu un electrostivuitor de 1000 kg acționat de o baterie PAS cu 24 V/220 Ah, în care s-a introdus electrolit ultrasonat ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 1{,}9$ W/cm², $t_u = 12$ min). S-a studiat ridicarea unui corp

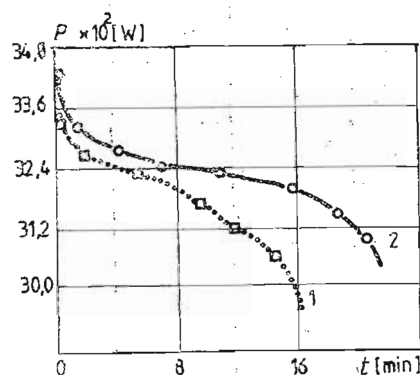


Fig. 5.37. Variația puterii cu timpul de descărcare al bateriei PAS.

cu masa $m = 860$ kg, pînă la înălțimea maximă $h = 6$ m, de mai multe ori, fără a reîncărca bateria. Lucrul mecanic efectuat de electrostivuitor s-a comparat cu lucrul mecanic efectuat de un electrostivuitor identic, acționat de o baterie neultrasonată, folosită drept element de referință.

S-au efectuat ridicări pînă la descărcarea bateriei respective; considerînd lucrul mecanic efectuat la o singură cursă,

$$L = gmh, \tag{5.29}$$

h fiind înălțimea maximă la care este ridicată masa m pusă pe electrostivuitor, iar $g = 9{,}81$ m/s², lucrul mecanic total efectuat va fi

$$L_t = \sum_i gmh_i; \tag{5.30}$$

atunci pentru n ridicări maxime vom avea

$$L_0 = ngmh_0.$$

În tabelul 5.3 sînt prezentate rezultatele experimentului cu o baterie de tip PAS.

Calculînd lucrul mecanic efectuat rezultă o creștere față de bateria de referință cu 33%. Rezultatele pot fi reprezentate și grafic (fig. 5.38) luînd pe abscisă numărul de ridicări, iar pe ordonată lucrul mecanic efectuat.

Tabelul 5.3

Nr. crt.	Înălțimea ridicării [m]	Numărul de ridicări		Observații
		Bateria de probă	Bateria de referință	
1	6,00	24	17	Masa corpului ridicat: $m = 860$ kg
2	5,50	1	—	
3	3,50	1	11	
4	3,00	1	—	
5	2,00	2	1	
6	1,00	1	1	
7	0,50	—	1	

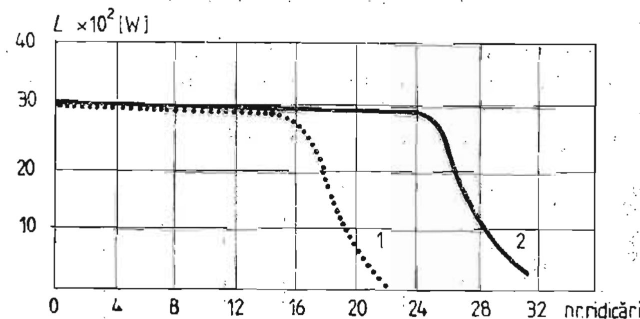


Fig. 5.38. Lucrul mecanic efectuat de electrostivuitor pentru ridicarea unui corp de 860 kg: curba 1 cu baterii obișnuite, iar curba 2 cu baterii ultrasonate.

Cauza numărului mare de ridicări, efectuate de electrostivuitorul căruia i s-au montat baterii cu celule ultrasonate, se datorește menținerii la valori mai ridicate a tensiunii de descărcare a bateriei ultrasonate.

§ 5.2. Acumulatoare cu expander ultrasonat

În literatura de specialitate se acordă o atenție deosebită înlăturării pasivizării electrodului negativ, pasivizare care apare în timpul descărcării acumulatorului la intensități mari de curent și la temperaturi scăzute. Acest efect se datorește recristalizării plumbului spongios și contracției care apare la descărcare, fapt ce reduce capacitatea de transfor-

mare a masei active, cu consecinţa micşorării capacităţii de debitare. Introducerea în masa electrodului negativ a unor substanţe care pot servi, în timpul descărcării, drept centre de cristalizare pentru sulfatul de plumb, iar în timpul încărcării să-i asigure electrodului de plumb un grad înalt de spongiozitate, contribuie la înlăturarea efectelor de pasivizare. Substanţele cu astfel de proprietăţi poartă denumirea de expanderi şi se utilizează practic pentru mărirea suprafeţei active a electrozilor, rezultatul fiind creşterea capacităţii de debitare [5].

Recent, în colaborare cu chimistul A. Feier, am adus îmbunătăţiri esenţiale acestei metode. Prin ultrasonarea soluţiei de acid sulfuric amestecată cu expander de producţie românească, după patru cicluri încărcare-descărcare (de formare) capacitatea şi energia debitată de acumulator creşte cu peste 65% [26—27].

Aplicînd metoda românească la acumulatoare speciale de tip D. Quaiser, după efectuarea ciclurilor indicate s-au obţinut caracteristici electrice mult îmbunătăţite. În figura 5.39 sînt reprezentate caracteristicile $U = U(I)$ pentru acu-

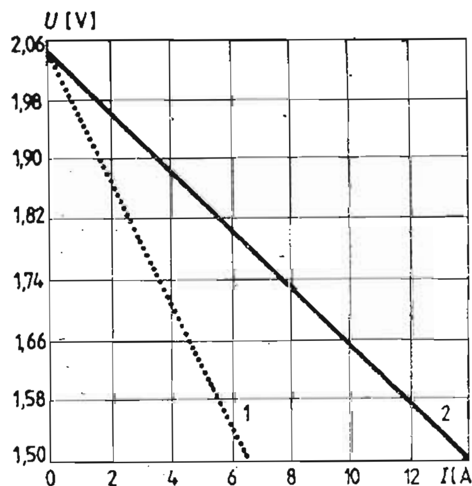


Fig. 5.39. Caracteristicile $U = U(I)$ ale acumulatorului D. Quaiser.

mulatorul de referinţă şi pentru cel de probă (curbele 1 şi, respectiv, 2). Se constată că rezistenţa internă a acumulatorului de probă, calculată cu relaţia (3.14), se reduce la jumătate faţă de cea a acumulatorului de referinţă.

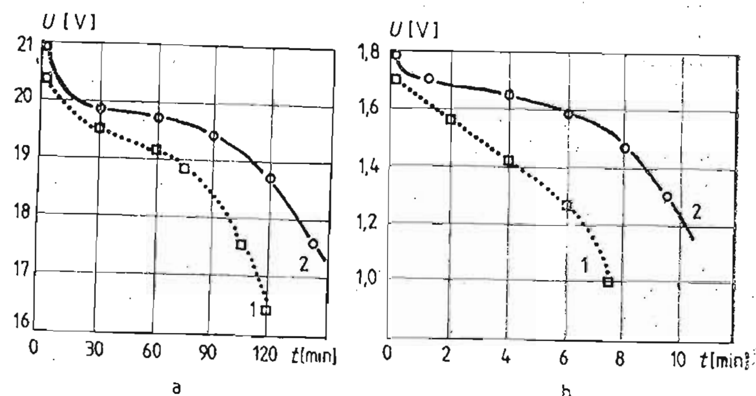
După părerea noastră, prin ultrasonarea soluţiei de H_2SO_4 împreună cu expanderul, pe lîngă o puternică dispersare a acestuia, în urma reacţiilor chimice provocate de vibraţiile ultrasonice conductibilitatea electrică a soluţiei creşte, ceea ce are o influenţă pozitivă asupra t.e.m. şi contribuie la menţinerea tensiunii de la borne la valori ridicate în timpul descărcării şi la creşterea capacităţii de debitare a acumulatoarelor.

Depunerea particulelor de expander, puternic dispersate, pe plăcile de plumb, pe de o parte, şi ultrasonarea electrolitului, pe de altă parte, creează posibilitatea dublării aproape a suprafeţei active. Particulele de expander devin microcentre de cristalizare a sulfatului de plumb, iar procesul de difuzie stimulat prin ultrasonare pătrunde adînc în interiorul plăcilor, creîndu-se astfel un grad înalt de spongiozitate, care asigură în interiorul acumulatorului apariţia unor densităţi mici de curent, respectiv o polarizare a electrozilor aproape nulă. Se creează astfel condiţii favorabile unor încărcări şi descărcări ale acumulatoarelor de probă, încît creşterea capacităţii de debitare ajunge la peste 65%. Cristalele mult mai mici de sulfat de plumb, care se formează pe electrozi datorită particulelor de expander, asigură o mai bună reversibilitate în timpul funcţionării acumulatorului şi, totodată, contribuie la micşorarea autodizolvării plumbului spongios, încetinind autodescărcarea.

Ca exemplificare, prezentăm caracteristicile electrice ale unor acumulatoare de tipuri diferite, experimentate cu expander ultrasonat, în comparaţie cu cele ale unor acumulatoare de referinţă.

Acumulatoarele speciale D. Quaiser ($U = 2$ V, $C = 5$ Ah), cu expander ultrasonat, pot debita o capacitate mult mai mare decît acumulatoarele de referinţă, în special la descărcarea prin curenţi deosebit de intenşi. În figura 5.40a sînt prezentate caracteristicile de descărcare pentru acumulatoarele de referinţă şi de probă (curbele 1 şi, respectiv, 2), la descărcarea prin $I = 1,85$ A, cînd se obţine o creştere a energiei de 28,40%. Pentru descărcarea prin $I = 7,15$ A (fig. 5.40b), creşterea energiei este $W_r = 83\%$, deoarece capacitatea de debitare a acumulatorului de probă este mult mai mare (la intensităţi mai mari ale curentului de descărcare) faţă de capacitatea acumulatorului de referinţă (fig. 5.41), deci legea lui Peickert este respectată numai de acumulatorul de referinţă.

Datorită expanderului adsorbit de electrozi, viteza autodizolvării plumbului spongios în acid sulfuric este redusă, ceea ce face ca autodescărcarea să fie mai mică. În tabelul 5.4 este prezentată în procente capacitatea acumulatoarelor



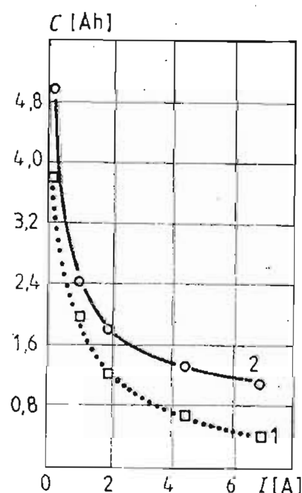


Fig. 5.40. Curbele de descărcare ($t = 25°C°$) pentru diferite intensități ale curentului electric, la acumulatorul de referință (curbele 1) și la cel de probă (curbele 2).

Fig. 5.41. Caracteristicile $C = C(I)$ a acumulatorului obișnuit și a celui cu expander ultrasonat.

D. Quaiser, de probă și de referință, după un anumit timp de repaus (nefolosire).

Creșteri similare ale capacității și energiei de debitare s-au obținut și la alte tipuri, ceea ce dovedește că metoda românească de ultrasonare a soluției (electrolitului) în care s-a introdus expander este aplicabilă la toate acumulatoarele cu plumb.

Tabelul 5.4

Timpul de repaus, în zile a 24 h	Capacitatea de debitare a acumulatorului, în procente (%)		Observații
	cu expander și soluție ultrasonată	cu soluție obișnuită	
0	100,00	100,00	
8	88,00	77,00	
11	82,00	—	$\nu = 1$ MHz
12	—	74,00	$I = 1,9$ W/cm²
22	76,00	—	$t_u = 12$ min
24		60,00	
124	61,67	49,10	

În figura 5.42 se prezintă caracteristicile $U = U(t)$ la acumulatorul Le 2, în urma descărcării prin curentul I_{12} ($I = 20$ A). Creșterea energiei de debitare este de 38% (ultrasonat timp de 12 min, cu $\nu = 1$ MHz).

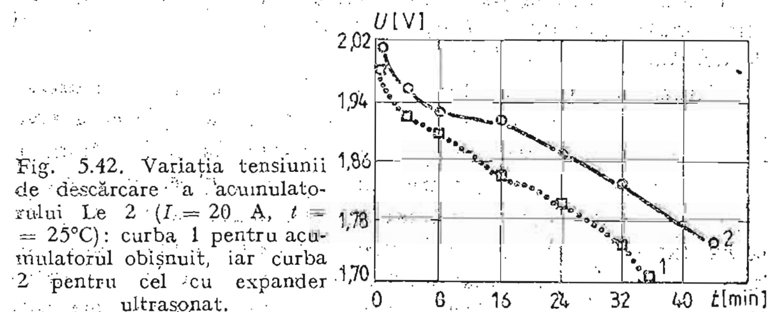


Fig. 5.42. Variația tensiunii de descărcare a acumulatorului Le 2 ($I = 20$ A, $t = 25°C$): curba 1 pentru acumulatorul obișnuit, iar curba 2 pentru cel cu expander ultrasonat.

În urma ultrasonării timp de 16 min a unei soluții de H_2SO_4 ($d = 1,26$ g/cm³), amestecată cu expander ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 2$ W/cm²) și introducerea ei în acumulatoare pentru pornirea autovehiculelor (tipul 12 V/44 Ah), după ciclurile

de formare, realizate la intensitatea de încărcare de 4 A și la intensitatea de descărcare de 2 A (pînă la 1,75 V/element), s-au obținut creșteri remarcabile ale capacității și energiei de debitare. În figura 5.43 sînt prezentate rezultatele obținute

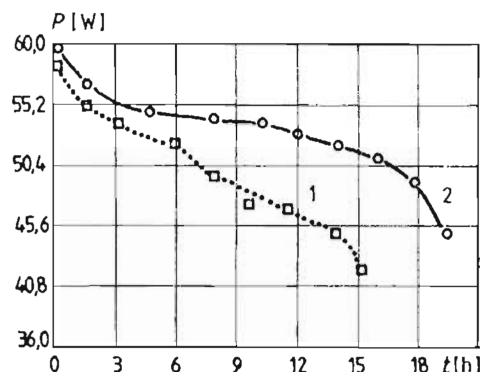


Fig. 5.43. Caracteristicile $P = P(t)$ ale unei baterii de pornire a autovehiculelor: curba 1 pentru acumulatorul de referință, iar curba 2 pentru cel ultrasonat ($C_n = 66$ Ah).

la o baterie la care s-a utilizat electrolit cu expander (ultrasonat), în comparație cu o baterie de referință. Creșterea energiei debitate este de 74%.

Utilizarea în soluția de acid sulfuric a expanderului, fără ultrasonare, prezintă o creștere mult mai mică a capacității de debitare: $C_r = 12{,}5\%$.

Utilizarea electrolitului cu expander supus acțiunii ultrasunetelor, datorită creșterii importante a suprafeței active a electrozilor, contribuie, pe de o parte, la o funcționare bună a bateriilor de pornire chiar și la temperaturi joase, negative, fapt foarte important în exploatarea pe timp de iarnă, iar pe de altă parte, la prelungirea duratei de serviciu, datorită densităților mai mici de curent din circuitul interior, în timpul debitării curentului de pornire, precum și dizolvării cristalelor mici de sulfat de plumb formate pe expander.

Autodescărcarea este de asemenea mult micșorată, datorită încetinirii procesului de autodizolvare a plumbului spongios și a degajării de gaze. În figura 5.44 sînt prezentate

caracteristicile de reducere a capacității de debitare în funcție de numărul de zile de repaus (nefolosire) (a 24 h) de la încetarea încărcării, pentru acumulatorul de referință (curba 1) și de probă (curba 2).

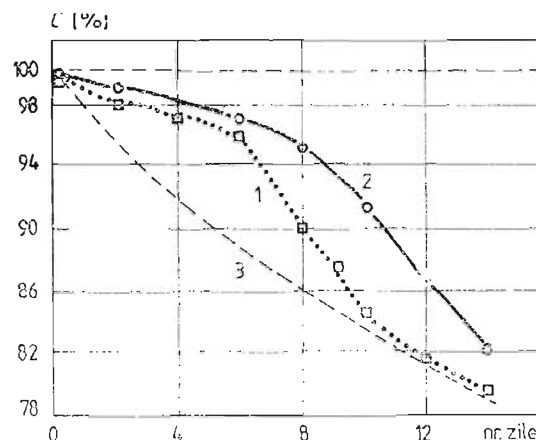


Fig. 5.44. Autodescărcarea bateriei de pornire: curba 1 pentru bateria de referință, iar curba 2 pentru bateria de probă (curba 3 corespunde condițiilor impuse de standarde).

§ 5.3. Acumulatoare alcaline ultrasonate

5.3.1. Influențe ultrasonice asupra soluțiilor apoase de KOH

Acțiunea undelor ultrasonore asupra soluțiilor apoase de electroliți, așa cum s-a arătat în §1.4, are ca efect, în ultimă instanță, o creștere pronunțată a conductibilității electrice a acestora. După încetarea ultrasonării, conductibilitatea electrică scade brusc pînă la un anumit punct, menținîndu-se însă la valori mai ridicate în comparație cu soluția obișnuită (neultrasonată). Această remanență de conductibilitate este pusă mai ales pe seama intensificării și declanșării unor reacții chimice noi, provocate de vibrațiile ultrasonice, care — după cum arată Malțev, Margulis, Mihailov etc. [1, 10] — continuă un anumit timp și după încetarea acțiunii cîmpului ultrasonic.

Remanența conductibilității electrice deschide posibilități largi de aplicare a metodei de ultrasonare a acumulatoarelor. Soluția de KOH, ultrasonată timp de 16 min ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 2$ W/cm^2), își menține peste 100 h conductibilitatea crescută (γ_r), ceea ce permite utilizarea ei în acumulatoare în următoarele condiții:

a) pentru eficiență maximă, $0 \leq t \leq 2$ h;

b) pentru eficiență mijlocie, $2 \text{ h} < t \leq 24$ h (fig. 5.45a).

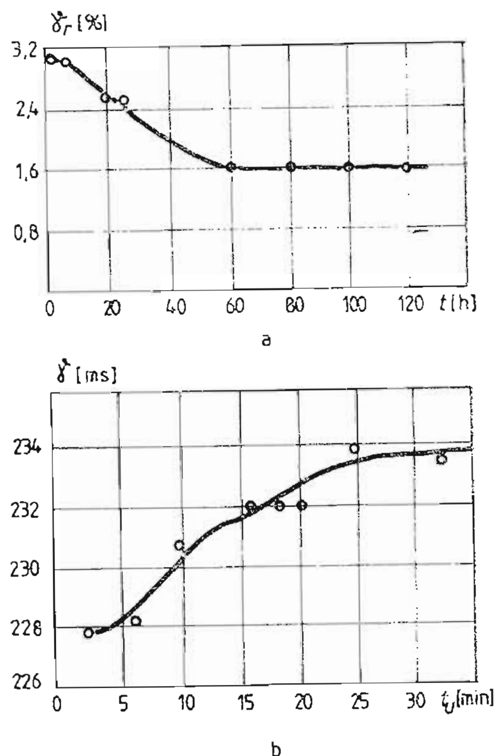


Fig. 5.45. Variația conductibilității electrice a soluției de 40% KOH: a) în funcție de timpul scurs de la încetarea ultrasonării; b) în funcție de timpul de ultrasonare.

Cum efectele produse de ultrasunete asupra electroliților se datoresc fenomenului cavitațional, durata de ultrasonare este limitată de timpul de degazare a electrolitului (v. §1.4). În figura 5.45b este prezentată variația conductibilității

electrice în funcție de durata de ultrasonare a soluției de hidroxid de potasiu supusă acțiunii unui cîmp ultrasonic de frecvență și intensitate constante. S-a stabilit că pentru concentrația de 40 % timpul optim de ultrasonare este de 24 min. Conductibilitatea electrică a soluției nu mai crește după acest timp de ultrasonare decît dacă se barbotează aer sau oxigen.

5.3.2. Îmbunătățirea caracteristicilor electrice ale acumulatoarelor cu Ni-Cd

În procesul încărcării acumulatoarelor cu Ni-Cd, se oxidează într-un grad mai mare particulele active de la suprafața de contact cu electrolitul, decît cele din profunzime. Aceasta face necesară o difuzie permanentă a fazei oxidate în interiorul electrozilor. Cum oxidarea substanței are loc după relația



$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^- \qquad (5.31)$$

datorită unui surplus de ioni, printre care și OH^-, desfășurarea procesului de difuzie este facilitată pînă în interiorul electrozilor, asigurîndu-se astfel transformarea aproape în întregime a masei active și, deci, creșterea cu mult a suprafeței active.

Procesul de difuzie, desfășurat intens pînă în straturile mai adînci ale masei active, asigură schimbul de substanță necesar desfășurării procesului de oxidare, astfel încît polarizarea electrozilor este minimă, iar încărcarea decurge la ten-

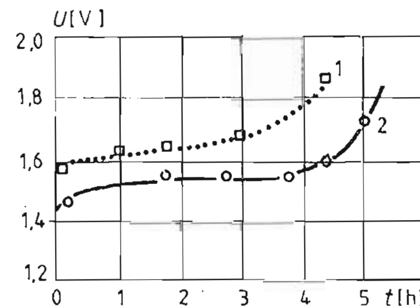


Fig. 5.46. Caracteristicile de încărcare ale acumulatorului cu Ni-Cd.

siuni mai mici (fig. 5.46, curba 2) față de elementul de referință (fig. 5.46, curba 1). Capacitatea acumulatoarelor cu electrolit ultrasonat este în acest fel mai mare decît cea a acumulatorului de referință.

Analizînd cele mai caracteristice rezultate experimentale, se constată că acumulatoarele cu Ni-Cd cu electrolitul ultrasonat prezintă creşteri însemnate ale capacităţii şi energiei de debitare. Cercetările au fost efectuate asupra unor acumulatoare fabricate în R.D.G., cu capacitatea nominală de 5 Ah (fig. 5.47). Soluţia de KOH a fost supusă acţionării ultrasonice timp de 15 min, la frecvenţa de 1 MHz. Capacitatea de debitare obţinută la acumulatoarele de probă la descărcarea prin $R_e = 1{,}5\ \Omega$ a fost cu 43% mai mare decît capacitatea acumulatoarelor de referinţă în aceleaşi condiţii, sporul de energie fiind şi mai mare, de 56% (fig. 5.48: curba 1 acumulatorul de referinţă; curba 2 acumulatorul de probă).

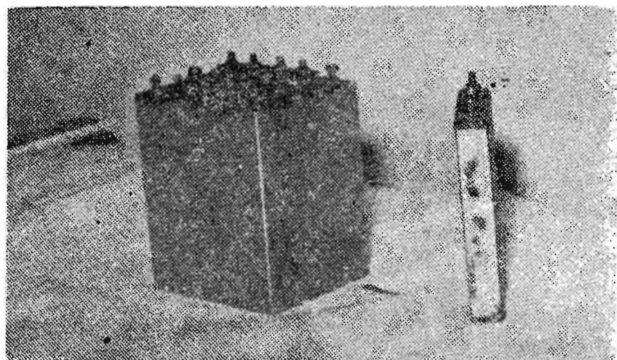


Fig. 5.47. Bateria cu nichel-cadmiu şi un element separat ($C_n = 5$ Ah).

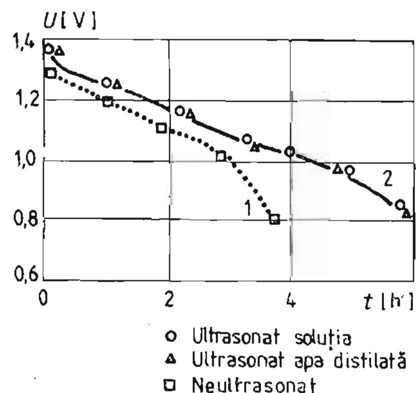


Fig. 5.48. Caracteristicile $U = U(t)$ ale acumulatorului cu Ni-Cd, la descărcarea prin $R_e = 1{,}5\ \Omega$ ($t = 25°C$).

Ultrasonînd la aceiaşi parametri apa distilată şi alcătuind imediat soluţia de KOH, se obţine o capacitate şi o energie de debitare identice cu cele corespunzătoare soluţiei ultrasonate (fig. 5.49, curba 3). Aceasta pune în evidenţă faptul că efectele ultrasonice predominante, care contribuie la creşterea energiei de activare a acumulatoarelor, sînt cele produse asupra apei distilate.

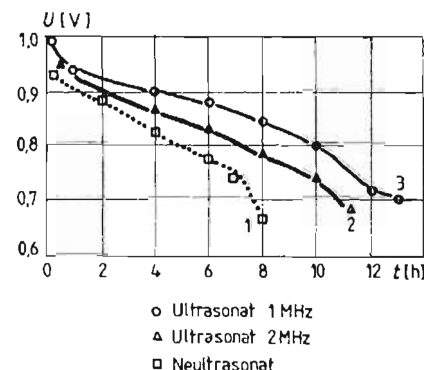


Fig. 5.49. Curbele de descărcare ale unui acumulator cu Ni-Cd în cazul ultrasonării electrolitului.

Stimularea energiei de activare la acumulatoarele cu nichel-cadmiu depinde atît de intensitatea acustică, cît şi de frecvenţă. La ultrasonarea electrolitului cu un generator piezoelectric la $\nu = 2$ MHz ($I_u = 1$ W/cm^2) se obţine o energie de debitare a acumulatorului cu numai 33% mai mare decît energia acumulatorului de referinţă (fig. 5.49, curba 2), în timp ce prin utilizarea de KOH ultrasonat la $\nu = 1$ MHz ($I_u = 1{,}9$ W/cm^2) creşterea este de 70%. Energia specifică (în conformitate cu relaţia (5.31)) prezintă de asemenea o creştere cu 70% faţă de energia specifică a acumulatorului de referinţă.

Creşterea relativă a capacităţii de debitare (v. relaţia (5.27)), în funcţie de numărul de cicluri încărcare-descărcare, prezintă o pantă constantă (fig. 5.50).

Printr-un număr de 4—5 cicluri încărcare-descărcare se formează suprafaţa activă a electrozilor, care se menţine pentru toată durata de serviciu a acumulatoarelor respective.

5.3.3. Adaos cu caracter de expander pentru nichel-cadmiu

Dacă în soluţia de hidroxid de potasiu, utilizată ca electrolit pentru acumulatoarele cu Ni-Cd, se introduce, ca agent stimulator, o cantitate de oxid de zinc, în urma ultrasonării

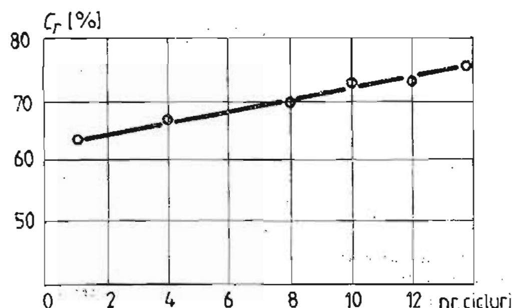


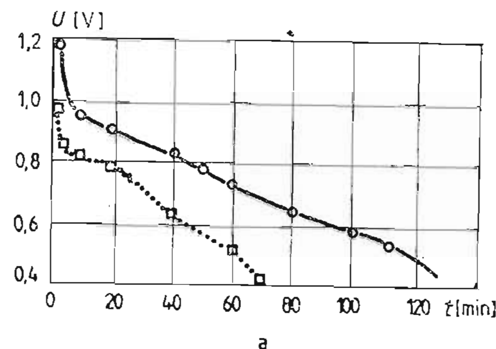
Fig. 5.50. Creşterea energiei de debitare a acumulatorului de probă în funcţie de numărul de cicluri.

soluţia devine extrem de activă, iar capacitatea şi energia de debitare cresc foarte mult, depăşind chiar valoarea nominală corespunzătoare substanţei active specificată de fabricaţie. În figura 5.51a şi b sînt prezentate caracteristicile de debitare ale unui acumulator cu Ni-Cd [$U = U(t)$ şi $P = P(t)$] în care s-a introdus soluţia de KOH, saturată cu oxid de zinc şi supusă acţiunii unui cîmp ultrasonic cu frecvenţa de 1 MHz, creat de un generator piezoelectric cu intensitatea acustică de 1,9 W/cm². Descărcarea acumulatorului s-a efectuat prin rezistenţa constantă $R = 0{,}5\ \Omega$.

Capacitatea debitată de acumulatorul de probă descărcat la intensitatea $I = 3{,}6$ A, este de 6 Ah, adică mai mare chiar decît capacitatea nominală a acestuia ($C_n = 5$ Ah); comparată cu capacitatea acumulatorului de referinţă, descărcat prin intensitatea $I_0 = 3{,}2$ A ($C_0 = 2{,}77$ Ah), creşterea relativă a capacităţii de debitare este cu 117% mai mare, iar puterea este cu 166% mai mare faţă de acumulatorul de referinţă (fig. 5.51b).

La descărcarea prin intensităţi şi mai mari de curent, creşterea capacităţii de debitare este mai evidentă. În figura 5.52 sînt prezentate caracteristicile $U = U(t)$ pentru

intensităţile medii de debitare: $I = 4{,}95$ A (elementul de probă, curba 2) şi $I_0 = 4{,}75$ A (elementul de referinţă, curba 1). Creşterea capacităţii de debitare în acest caz este cu 144% mai mare.



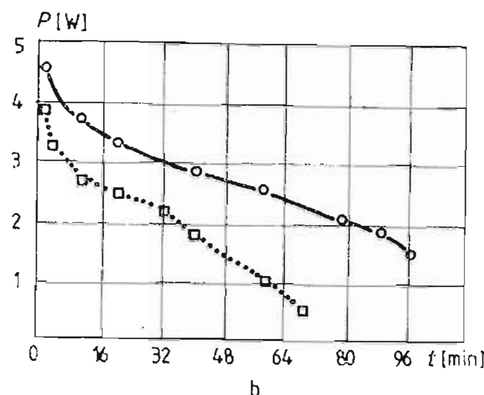


Fig. 5.51. Variaţia tensiunii (a) şi a puterii (b) în funcţie de timpul de descărcare a acumulatorului cu Ni-Cd ($C_n = 5$ Ah, $t = 18°C$): curbele punctate pentru acumulatorul de referinţă, iar curbele pline pentru acumulatorul de probă.

Reprezentînd variaţia capacităţii de debitare în funcţie de intensitatea de descărcare (fig. 5.53, curba 1), se constată că şi pentru acumulatoarele obişnuite, cu Ni-Cd, se aplică legea lui Peickert (§3.2). Aceeaşi variaţie pentru acumulatorul de probă este cu totul diferită: capacitatea de debitare se menţine la valori mari chiar şi la descărcarea cu intensităţi foarte mari de curent (fig. 5.53, curba 2), ceea ce con-

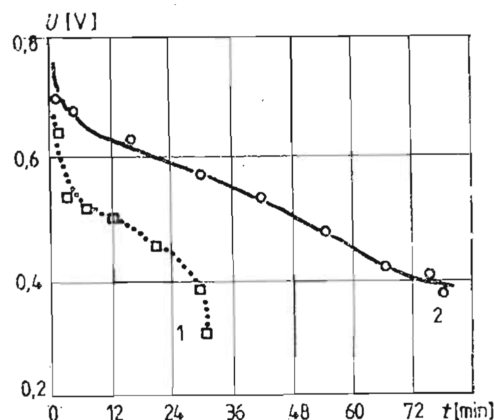


Fig. 5.52. Caracteristicile $U = U(t)$ la descărcarea prin curenți mari ($R = 0,2\ \Omega$, $t = 18°C$): curba 1 pentru acumulatorul de referință, iar curba 2 pentru cel de probă.

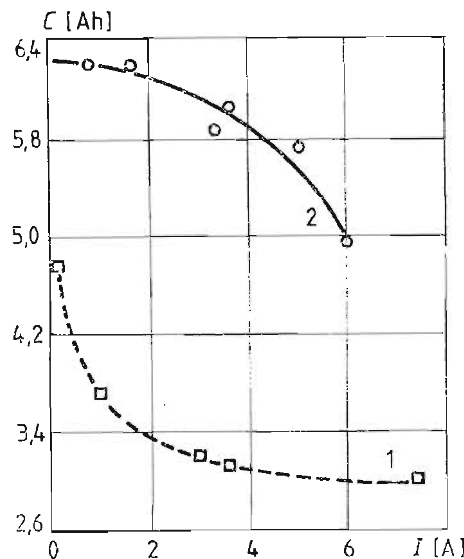


Fig. 5.53. Caracteristicile $C = C(I)$. Acumulatorul cu electrolit ultrasonat nu respectă legea lui Peickert.

firmă cele menționate privitoare la îmbunătățirile substanțiale obținute prin ultrasonarea oxidului de zinc în soluție apoasă de KOH.

Aceasta duce la concluzia că prin adaosul de oxid de zinc se produc modificări structurale în interiorul acumulatorului.

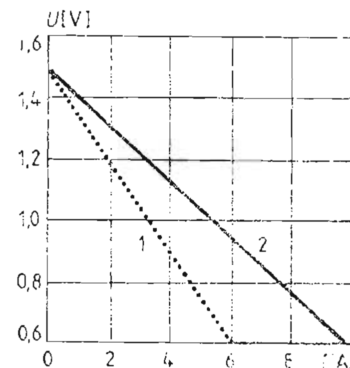


Fig. 5.54. Caracteristicile $U = U(I)$ pentru acumulatorul de referință (curba 1) și pentru cel de probă (curba 2).

Radicalii liberi și ionii, produși prin ultrasonare, reacționînd cu oxidul de zinc, produc probabil anumiți complecși care, adsorbiți de electrozi, contribuie la suplimentarea masei active, ceea ce, practic, înseamnă mărirea suprafeței active a electrozilor, încît acumulatorul de probă se comportă ca și cînd i s-ar fi adăugat electrozi în plus.

Caracteristica $U = U(I)$ ne dă o altă indicație interesantă: datorită conductibilității mai mari a electrolitului ultrasonat, rezistența internă a acumulatorului este mult mai mică. Utilizînd relația (2.42), din funcția $U = U(I)$ (fig. 5.54) se poate calcula rezistența internă a acumulatorului. Se constată că acumulatorul de probă are o rezistență internă $R_i = 0,09\ \Omega$, în timp ce acumulatorul de referință are o rezistență mai mare ($R_i = 0,15\ \Omega$).

5.3.4. Ultrasonarea acumulatoarelor cu argint-zinc

Sub acțiunea undelor ultrasonore, datorită fenomenului cavitațional, în soluția de hidroxid de potasiu, saturată cu oxid de zinc, apar ionii (H^+, K^+, OH^- etc.), radicali liberi, alte particule purtătoare de energie, care măresc conductibilitatea electrică, fapt care permite reducerea polarizării electrozilor și influențează pozitiv asupra t.e.m. (§2.5).

Cum intensitatea curentului electric depinde de conductibilitatea electrică Υ [29],

$$I = -\Upsilon \text{ grad } V, \qquad (5.32)$$

unde

$$\Upsilon = \sum_i f_i(C_i, D_i, z_i, F), \qquad (5.33)$$

prin ultrasonarea electrolitului se produce atît o creștere a curentului de descărcare, cît și a tensiunii electromotoare a acumulatorului, care menține o tensiune la borne mult mai mare în comparație cu acumulatorul de referință. În relația (5.34) simbolurile au următoarele semnificații: C_i sînt concentrațiile diferiților constituenți ai electrolitului, D_i coeficienții de difuzie, z_i valențele corespunzătoare, iar $F = 96\,500$ C.

Durata de ultrasonare depinde de degazarea electrolitului. În cercetările noastre timpul limită de ultrasonare a fost cuprins între 20 și 25 min, într-un cîmp ultrasonic de 1 MHz și 2 W/cm².

Stimularea energiei de activare la acumulatoarele cu Ag-Zn se poate face în două feluri:

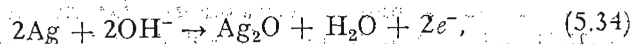
a) ultrasonarea electrolitului și introducerea lui în acumulator;

b) ultrasonarea acumulatorului în timpul încărcării.

În ambele cazuri se obțin creșteri ale capacității și energiei de debitare a acumulatoarelor; cele mai semnificative creșteri se obțin însă în prima variantă.

Ultrasonarea electrolitului (varianta a) se realizează pentru timpul optim de 25 min ($\nu = 1$ MHz, $I_u = 2$ W/cm²) și introducerea imediată în acumulator. Se obține o difuzie totală în interiorul plăcilor într-un timp mai scurt (cu patru ore mai puțin).

Procesele care se desfășoară la electrozi în timpul încărcării sînt intensificate datorită abundenței de ioni OH^-. Prima reacție, de formare a oxidului de argint,

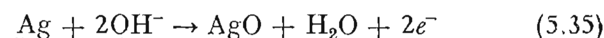


$$2Ag + 2OH^- \rightarrow Ag_2O + H_2O + 2e^-, \qquad (5.34)$$

se desfășoară în acumulatorul de probă la tensiuni de încărcare mici și numai pentru o capacitate de 20 Ah, față de acumulatorul de referință la care reacția de oxidare are loc pentru

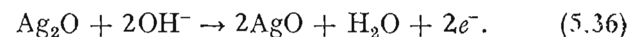
o capacitate mai mare ($C = 24$ Ah), iar încărcarea are loc cu tensiunea la borne mai mare.

Formarea oxidului bivalent de argint se desfășoară conform reacțiilor [5]:



$$Ag + 2OH^- \rightarrow AgO + H_2O + 2e^- \qquad (5.35)$$

și



$$Ag_2O + 2OH^- \rightarrow 2AgO + H_2O + 2e^-. \qquad (5.36)$$

Reacțiile de oxidare au loc și în acest caz la valori mult mai mici, ale tensiunii la borne, în comparație cu tensiunea de încărcare a acumulatorului de referință, fapt care permite înmagazinarea — prin încărcare — a unei cantități de electricitate egală cu 44 Ah, deci cu 83 % mai mare decît a acumulatorului de referință (fig. 5.55: curba 1, pentru acumulatorul de probă; curba 2, pentru acumulatorul de referință).

Prezența ionilor și radicalilor liberi, precum și a altor particule care apar în electrolit în urma acționării ultrasonice, asigură în timpul încărcării o oxidare accentuată a electro-

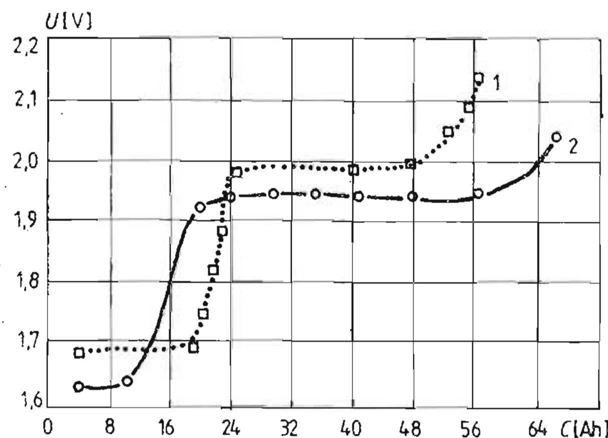


Fig. 5.55. Variația tensiunii de la bornele acumulatoarelor cu argint-zinc, în funcție de timpul de încărcare.

dului pozitiv, fapt care duce la creșterea suprafeței active, respectiv la creșterea capacității și energiei de debitare a acumulatorului [33].

În figura 5.56 sînt prezentate curbele puterii debitate în funcție de timpul de descărcare a acumulatorului de probă la

intensitatea $I = 460$ A (curba 2) și a celui de referință la $I = 435$ A (curba 1).

Energia debitată de acumulatorul de probă este cu 81,9% mai mare decît energia acumulatorului de referință ; se obține

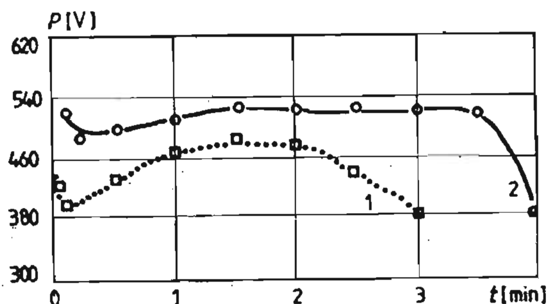


Fig. 5.56. Caracteristicile $P = P(t)$ ale acumulatorului cu Ag-Zn.

aceeași creștere și în ce privește energia specifică, folosind pentru calcul relația (5.28).

În literatura de specialitate sînt indicate mai multe relații pentru caracterizarea acumulatoarelor cu plumb. Unele dintre ele, ca de exemplu relația lui Peickert, se pot aplica, după părerea noastră, și la acumulatoarele cu argint-zinc. Astfel, dacă se folosește relația

$$I^z T = k, \tag{5.37}$$

unde z și k sînt constante, atunci pentru două regimuri diferite de descărcare, ale aceluiași acumulator, se poate scrie

$$I_1^z T_1 = I_2^z T_2, \tag{5.38}$$

din care se determină valoarea lui z:

$$z = \frac{\lg T_2 - \lg T_1}{\lg I_1 - \lg I_2}. \tag{5.39}$$

Cunoscînd din determinări experimentale o valoare oarecare a capacității de debitare C_{0i}, la descărcarea cu o intensitate dată I_{0i}, atunci se poate calcula capacitatea de debitare a acumulatorului pentru orice intensitate a curentului de descărcare, pe baza relației

$$C = C_{0i}\left(\frac{I_{0i}}{I}\right)^{z-1}. \tag{5.40}$$

Se obține astfel o caracteristică a acumulatorului cu Ag-Zn, $C = C(I)$, pentru diferite valori date lui I. În figura 5.57 sînt prezentate curbele de variație a capacității de debitare ale acumulatorului în funcție de curentul de descărcare,

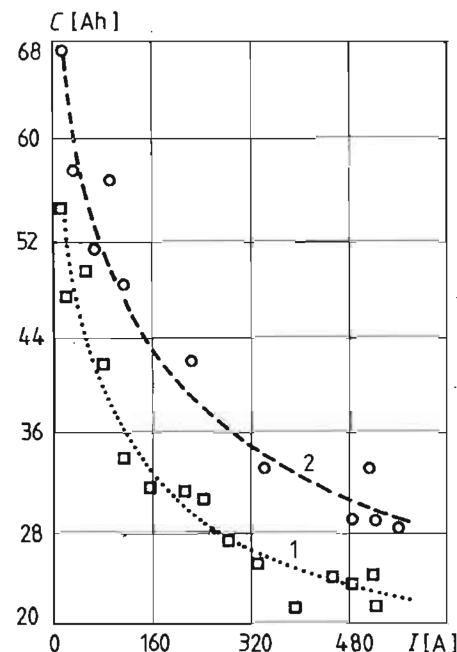


Fig. 5.57. Variația capacității în funcție de intensitatea curentului de descărcare la acumulatoarele cu Ag-Zn [30].

determinate teoretic cu ajutorul relației (5.40), utilizînd mai multe valori ale capacității și intensității de descărcare (C_{0i}, I_{0i}), obținute experimental (curba 1 pentru referință, curba 2 pentru probă).

Punctele marcate pe grafic sînt valorile capacității acumulatoarelor, determinate experimental în urma descărcării prin curenți electrici de diferite intensități. Distribuția punctelor pe curbele teoretice dovedește concordanța dintre teorie și experiență și permite extinderea legii lui Peickert și la acumulatoarele cu Ag-Zn (tabelul 5.5), ca și la alte categorii de acumulatoare [30].

Un efect important al soluției ultrasonate este micșorarea primei porțiuni a curbei de descărcare (cu tensiune mărită) și creșterea lungimii celei de-a doua porțiuni, cu tensiune constantă, ceea ce îmbunătățește calitatea acumulatoarelor

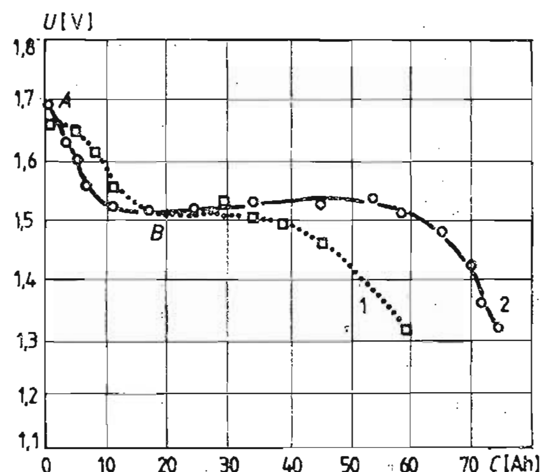


Fig. 5.58. Caracteristicile $U = U(C)$ pentru curenți de descărcare de 250 A.

cu Ag-Zn, făcîndu-le utilizabile la aparatele de măsură de precizie. În figura 5.58 se prezintă curba de descărcare a acumulatorului de referință, cu porțiunea de tensiune mai ridicată (AB), corespunzînd capacității de 18 Ah (curba 1), în timp ce valoarea constantă a tensiunii la elementul de probă se realizează după capacitatea de debitare de 10 Ah (curba 2).

Ultrasonarea acumulatorului (varianta b) se efectuează după realizarea difuziei electrolitului în interiorul plăcilor, în două etape: timp de 8 min înainte de începere și 13 min în timpul încărcării. Însă, după cum am menționat, efectele ultrasonice sînt mai mici decît la acumulatoarele care utilizează electrolit ultrasonat. În figura 5.59 sînt reprezentate curbele de descărcare ale acumulatoarelor de probă și de referință (curba 2 și, respectiv, curba 1), prin curenți de intensitate egală cu 100 A și, respectiv, 110 A. Tensiunea de descărcare de la bornele acumulatorului de referință este mai mică decît tensiunea de la bornele acumulatorului de probă. Energia de debitare a acumulatorului de probă crește în urma ultrasonării cu 35%, obținîndu-se totodată și o creștere a energiei specifică cu 32%.

În tabelul 5.6 sînt prezentate unele caracteristici ale acumulatoarelor cu argint-zinc ($C_n = 56$ Ah) supuse acțiunii undelor ultrasonore în anumite condiții: electrolitul ultrasonat înainte de a fi introdus în acumulator ($t_u = 30$ min, $\nu =$

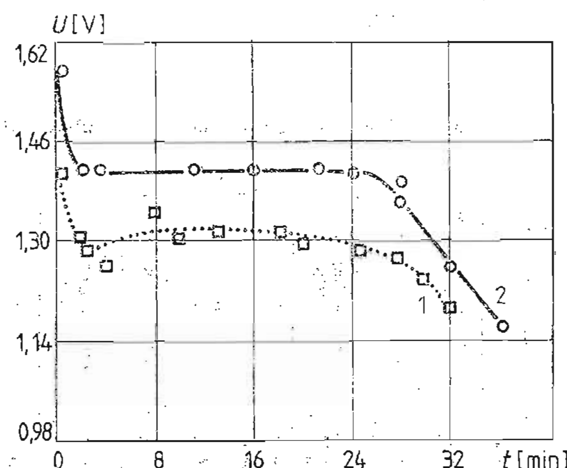


Fig. 5.59. Caracteristicile $U = U(t)$ pentru curenții de descărcare de 110 A, respectiv de 100 A.

$= 1$ MHz, $I_u = 2$ W/cm²) și acumulatorul expus în cîmpul ultrasonic de aceeași intensitate și aceeași frecvență, 8 min înainte de încărcare și 12 min în timpul încărcării.

Tabelul 5.5

Nr. crt.	I [A]	C [Ah]	U [V]	Puterea [W]	Energia debitată [Wh]	Energia specifică [Wh/kg]	Obs.
1	8,00	81,00	1,62	14,58	131,2	262,4	
2	8,70	87,00	1,55	13,54	135,5	271,0	
3	101,00	59,13	1,30	131,00	77,5	155,0	Electrolitul
4	149,00	56,19	1,32	196,68	75,4	150,8	ultrasonat
5	223,00	42,76	1,24	276,32	55,3	110,6	30 min la
6	453,00	43,52	1,08	469,80	45,0	90,0	$\nu = 1$ MHz,
7	455,00	28,47	0,90	409,50	39,2	78,5	$I_u = 3$ W/cm²
8	483,00	36,27	0,92	444,36	33,3	66,6	
9	506,00	27,84	0,90	455,40	25,3	50,5	

Ultrasonarea electrolitului cu ajutorul unui generator de ultrasunete cu frecvența de 2 MHz aduce de asemenea îmbunătățiri caracteristicilor acumulatorului cu Ag-Zn. Creșterile capacității de debitare sînt mai mici decît în cazul ultrasonării cu un generator de 1 MHz. Cele mai mari creșteri realizate sînt de 33,86 %.

Tabelul 5.6

Nr. crt.	Neultrasonat			Electrolit ultrasonat				Acumulator ultrasonat			
	curentul de descărcare [A]	capacitatea debitată [Ah]	energia debitată [Wh]	capacitatea debitată [Ah]	energia debitată [Wh]	creșterea relativă		capacitatea debitată [Ah]	energia debitată [Wh]	creșterea relativă	
						C_r [%]	W_r [%]			C_r [%]	W_r [%]
1	100	37,8	69,7	59,2	77,6	56,0	57,0	39,1	70,8	3,0	1
2	150	34,4	44,7	56,1	74,6	63,1	66,0	36,5	46,7	6,0	4
3	220	31,4	34,4	42,6	53,1	35,5	54,3	33,2	36,5	5,0	6
4	300	20,5	24,2	40,1	49,7	95,5	100,0	31,1	28,0	51,0	16
5	420	24,0	23,8	43,9	47,4	82,9	97,0	34,7	33,6	44,6	44
6	300	21,2	20,0	35,0	33,0	65,0	70,9	26,6	28,3	25,0	40

În tabelul 5.7 sînt prezentate unele rezultate experimentale privind descărcarea acumulatoarelor cu Ag-Zn, cu electrolit ultrasonat la $\nu = 2$ MHz.

O bună activare se realizează în cazul ultrasonării electrolitului (tabelul 5.6). În general se constată că efectul ultrasonării se manifestă în special la descărcarea prin curenți

Tabelul 5.7

Nr. crt.	I [A]	C [Ah]	u [V]	t [min]	Energia debitată [Wh]	Obs.
1	8,0	72,00	1,56	4,00	112,3	$\nu = 2$ MHz $I_u = 1$ W/cm² $t_u = 30$ min
2	427,0	32,00	1,03	4,30	32,0	
3	432,5	32,43	0,94	4,30	30,5	
4	400,6	28,33	0,90	4,15	25,5	

intenși. Din tabelul 5.6 se poate vedea că, la descărcarea prin curenți de 300 A, 420 A și 500 A, energia debitată de acumulator crește cu valori cuprinse între 70 și 100 %.

Explicațiile din § 5.1 relevă că principala cauză a activării acumulatoarelor este mărimea suprafeței active a electrozilor, ceea ce permite ca descărcarea în interiorul acumulatoarelor de probă să se desfășoare prin densități mici de curent electric. Creșterea suprafeței active a electrozilor se poate pune în evidență studiind la microscop o porțiune din suprafața unui electrod de argint de la acumulatorul de probă, înainte și după formare, comparînd-o cu o suprafață identică de la acumulatorul de referință. Numărul n_{0p} de porozități în faza format-încărcată a plăcii de argint este dat de relația

$$n_{0p} = \frac{\Delta N'_0}{\Delta N^0}, \tag{5.41}$$

unde ΔN_0 și $\Delta N'_0$ reprezintă numărul de porozități determinate la microscop, pe un element de suprafață ΔS_0 a electrodului de referință, respectiv a electrodului de probă.

Corespunzător se poate scrie și pentru o porțiune de suprafață ΔS ($\Delta S = \Delta S_0$) de pe electrodul de probă,

$$n_p = \frac{\Delta N'}{\Delta N}. \tag{5.41'}$$

Din măsurătorile efectuate la microscop (tabelul 5.9) rezultă că numărul de porozități pe electrodul de probă este mai mare decît pe cel de referință,

$$n_p > n_{0p}, \tag{5.42}$$

de unde

$$n_r = \frac{n_p - n_{0p}}{n_{0p}} \cdot 100 \ [\%]. \tag{5.43}$$

În tabelul 5.8 sînt prezentate rezultatele măsurătorilor efectuate la microscop pentru două suprafețe identice, separate de pe acumulatorul de referință și de pe acumulatorul de probă (ultrasonat 21 min), ale cărui caracteristici sînt reprezentate în figura 5.56.

Tabelul 5.8

Acumulator de referință			Acumulator de probă			Creșterea relativă a porozităților
înainte de formare ΔN_0	după formare și încărcare $\Delta N'_0$	n_{0p}	înainte de formare ΔN	după formare și încărcare $\Delta N'$	n_p	n_r
0,093	0,14	1,50	0,093	0,19	2,04	36%

Suprafețele electrozilor de argint înainte de formare fiind egale, le putem exprima pe fiecare prin suma $\sum_{i=1}^{n} \Delta S_i$. În acest caz suprafața activă a electrozilor în faza format-încărcată va fi

$$S_0 = n_{0p} \sum_{i=1}^{n} \Delta s_i \qquad (5.44)$$

pentru acumulatorul de referință și

$$S = n_p \sum_{i=1}^{n} \Delta s_i \qquad (5.44')$$

pentru acumulatorul de probă. Ținînd seama de relația (5.42), rezultă că

$$S > S_0. \qquad (5.45)$$

În concluzie, densitatea de curent din acumulatorul de probă este mai mică decît densitatea de curent din acumulatorul de referință ($i < i_0$), adică și la acumulatoarele cu Ag-Zn descărcarea prin densități mici de curent influențează într-o măsură capacitatea de debitare datorită desfășurării în mai bune condiții a proceselor de difuzie.

Ultrasonarea acumulatoarelor cu argint-zinc le sporește avantajele. Creșterea energiei debitate, cu 40 pînă la 90% față de acumulatorul obișnuit, constituie o îmbunătățire esențială adusă. Dacă energia specifică a acumulatorului obișnuit este de 140 Wh/kg, la o descărcare prin curenți mici energia specifică a acumulatorului cu electrolit ultrasonat ajunge la 262 Wh/kg, ceea ce reprezintă o creștere de 87% față de acumulatorul de referință. La descărcarea prin intensități mari de curent electric (de peste 400 A) creșterea energiei specifice este de 98% față de acumulatorul de referință. Aceste performanțe sînt de o mare importanță ținînd seama de utilizarea acumulatoarelor cu argint-zinc pe avioane, dar mai ales pe navele cosmice, precum și de faptul că această creștere se obține fără nici o modificare structurală a acumulatoarelor.

§ 5.4. Reactivarea acumulatoarelor în timpul exploatării

5.4.1. Reactivarea acumulatoarelor cu plumb

În timpul exploatării acumulatoarelor, datorită anumitor cauze, acestea își pierd din capacitatea nominală atît de mult, încît nu mai pot fi utilizate. Sînt scoase astfel din circuitul economic acumulatoare avînd o durată de serviciu mult mai mică decît cea prestabilită, ceea ce înseamnă o mare risipă de rezerve energetice înmagazinate în ele prin construcția bacurilor, conexiunilor, separatoarelor, prin fabricarea și formarea electrozilor de plumb.

Cauzele scurtării duratei de serviciu a acumulatoarelor se datoresc, de cele mai multe ori, necunoașterii și nerespectării instrucțiunilor de exploatare, aceasta ducînd la subîncărcarea lor repetată, la descărcarea prin curenți mici timp îndelungat și întreruperea circuitului fără o încărcare imediată etc. Consecința: formarea pe plăci a unor cristale mari de sulfat de plumb, care sînt greu de eliminat; acestea obturează porii plăcii și împiedică reactivarea straturilor mai adînci, respectiv nu se mai poate realiza schimbul de acid sulfuric pînă în profunzimea electrozilor. De aceea încărcarea nu se mai poate efectua, adică sulfatul de plumb nu se mai poate transforma în bioxid de plumb (experimental, cînd acumulatorul este conectat la sursa de curent pentru încărcare la intensități mici de curent, tensiunea de la borne rămîne constantă oricît de mult timp, ca și concentrația; la curenți de încărcare de intensități mari apare electroliza apei imediat după începerea încărcării, cu mult înainte de transformarea substanței active prin oxidare; deci acumulatorul nu se mai încarcă, plăcile de plumb fiind sulfatate).

Sulfatări apar și în cazul cînd — la scăderea prin evaporare, a cantității de electrolit din vas — se adaugă soluție de acid sulfuric în loc de apă distilată.

Înlăturarea sulfatării și readucerea acumulatorului la capacitatea nominală se poate realiza prin înlocuirea electrolitului din vas cu electrolit nou, ultrasonat, și prin efectuarea unor cicluri încărcare-descărcare cu intensități mici ale curentului electric la încărcare, iar la descărcare cu intensități de 0,5 A primele două cicluri și apoi cu intensități de 1 A. Descărcarea acumulatorului trebuie să dureze pînă la 1,8 V, pentru fiecare ciclu de descărcare, respectîndu-se instrucțiunile de egalare [4].

După 3—6 cicluri se va efectua un ciclu de probă pentru valoarea nominală a curentului de încărcare, respectiv de descărcare. Dacă se realizează o încărcare normală, cu creșterea densității electrolitului, iar la descărcare se obține capacitatea nominală, reactivarea s-a terminat și acumulatorul poate fi dat în exploatare. Dacă nu se obțin rezultate semnificative, se trece la efectuarea a trei cicluri cu polaritatea inversă, timp de trei ore, după care se reiau ciclurile indicate mai înainte.

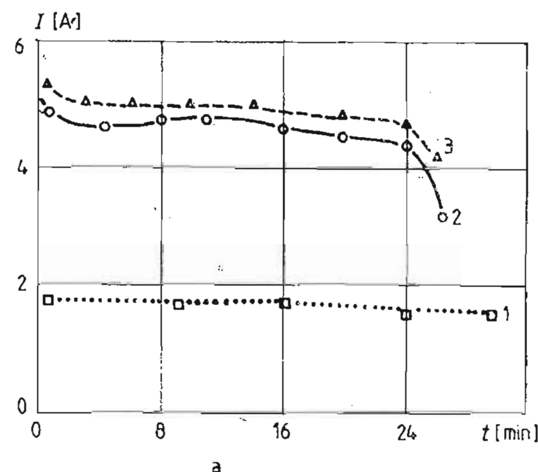
Pentru exemplificare sînt prezentate în continuare unele rezultate experimentale.

a) În cazul *acumulatorului Sonnenschein Multiblitz 3KS5/A*, 6 V/5 A, lăsat neutilizat 365 zile, pentru activare în acest acumulator s-a introdus electrolit nou, neultrasonat. Încărcarea acumulatorului s-a făcut apoi cu o intensitate de 0,2 A, iar descărcarea în primul ciclu la 0,35 A (fig. 5.60a, curba 1). Capacitatea de debitare obținută a fost $C = 1,1$ Ah. Restul ciclurilor de activare s-au efectuat prin încărcarea la aceeași intensitate a curentului electric, intensitatea curentului de descărcare fiind însă de 0,45 A (fig. 5.60a, curbele 2 și 3).

La descărcarea de probă, printr-un curent cu intensitatea de 0,5 A, s-a obținut capacitatea $C_0 = 4,50$ Ah, deci aproape capacitatea nominală. Acumulatorul a fost reactivat în urma a șase cicluri încărcare-descărcare, astfel încît s-a putut realiza o descărcare la intensități mari de curent electric. Pentru $I = 5$ A, curbele $I = I(t)$ sînt cu pantă lină (fig. 5.60a, curbele 1 și 2), capacitatea de debitare ajungînd la 1,86 Ah, respectiv la 2 Ah, ceea ce corespunde la 90 % din capacitatea nominală, calculată cu ajutorul relației lui Peickert.

Acumulatorul astfel reactivat are însă o autodescărcare mare: după 15 zile de nefolosire, capacitatea de debitare se reduce la jumătate.

Dacă totuși într-un element al aceluiași tip de acumulator se introduce electrolit ultrasonat la un generator avînd frecvența de 1 MHz și intensitatea acustică de 1,9 W/cm², timp de 12 min, dar după încheierea celor șase cicluri încărcare-descărcare, efectuate în aceleași condiții ca mai înainte, atunci se obține o mai bună reactivare. Tensiunea de des-



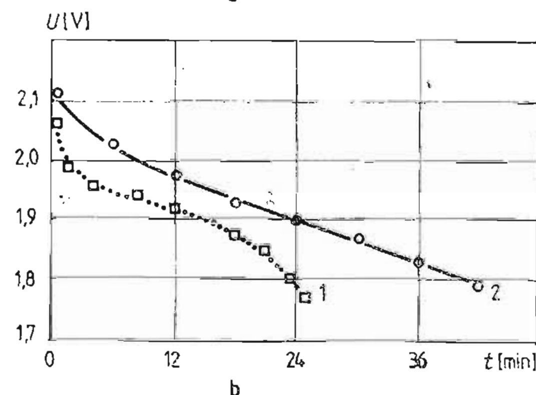


Fig. 5.60. Caracteristicile $U = U(t)$ ale acumulatorului de tip Sonnenschein.

cărcare se menține la valori mai ridicate decît la acumulatorul cu electrolit neultrasonat (fig. 5.60 b, curbele 2 și, respectiv, 1), iar capacitatea de debitare în timpul descărcării la intensitatea de 4,9 A este de 3,42 Ah, realizîndu-se o creștere față de acumulatorul neultrasonat cu 71 % mai mare.

Autodescărcarea elementului cu electrolit ultrasonat este însă mai mare decît la acumulatoarele activate fără ultrasonare. Dacă la descărcarea efectuată imediat după încărcare capacitatea energetică este cu 50% mai mare decît la elementul cu electrolit neultrasonat, la descărcarea după 24 h de la terminarea încărcării această creștere rămîne numai de 30%, totuși suficient de mare ca să se țină seama de metoda descrisă.

b) O *baterie Fulman, pentru pornirea autovehiculelor* (C_n = 45 Ah), vechime în serviciu 5 ani), după un repaus de 120 zile avea t.e.m. de numai 9 V. Pentru reactivare s-a introdus electrolit ultrasonat la frecvența de 1 MHz și s-a trecut la încărcarea acumulatorului în mod obișnuit. Capacitatea de descărcare la intensitatea de 0,7 A avea valoarea de numai 6,5 Ah (fig. 5.61, curba 1). În cele șase cicluri de activare încărcarea s-a efectuat la o intensitate de 4 A, iar descărcarea la 0,7 A. Capacitatea de debitare a bateriei nu a putut depăși valoarea de 36 Ah, indiferent de intensitatea la descărcare, datorită pierderilor de pastă

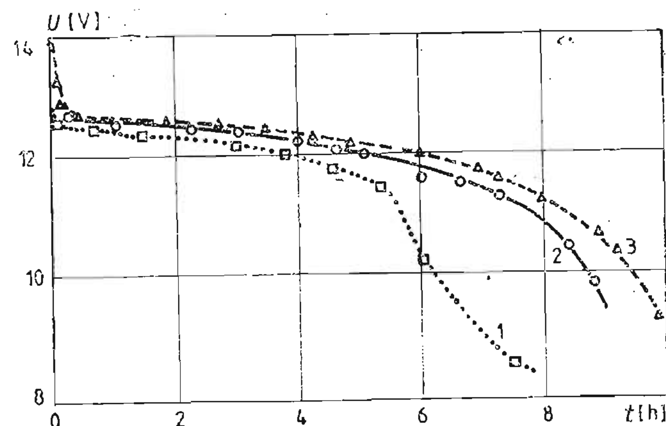


Fig. 5.61. Caracteristicile $U = U(t)$ ale unei baterii Fulman reactivate.

(substanță activă) de pe electrozi. În figura 6.61, curba 2 reprezintă caracteristica de descărcare la 4 A, iar curba 3 caracteristica de descărcare la 2 A.

Bateria astfel activată a funcționat încă trei ani pe un autoturism Dacia.

c) O *baterie Akumma* (C_n = 36 Ah), după un an de funcționare pe un autoturism Skoda, a fost pusă la încărcat la 2 A, iar după 2 h a a început fierberea. La descărcarea cu 0,7 A, a debitat 8,4 Ah. Ciclurile încărcare-descărcare s-au realizat conform datelor prezentate în tabelul 5.9. În final, prin activare, s-a obținut o capacitate evaluată la 85% din capacitatea nominală.

Tabelul 5.9

Ciclul	Intensitatea la încărcare [A]	Intensitatea la descărcare [A]	Timpul de încărcare [h]	Capacitatea de descărcare [Ah]	Obs.
1	3,0	—	—	—	
2	2,0	0,7	2,0	8,4	ν = 1 MHz
3	2,0	2,0	13,6	11,6	t_u = 12 min
4	3,0	1,5	9,0	15,9	
5	3,5	1,5	7,0	24,0	I_u = 1,91 W/cm²
6	4,0	1,8	8,0	25,5	W/cm²
7	4,0	3,6	8,0	30,5	

d) Un *acumulator Le 2* (C_n = 26 Ah), utilizat incomplet, a fost ținut în stare de neutilizare timp de trei ani, fără reîncărcare. După spălarea cu apă distilată s-a introdus electrolit amestecat cu expander românesc [26—27], după care acumulatorul a fost supus unor acționări ultrasonice în timpul încărcării. După mai multe cicluri încărcare-descărcare acumulatorul a revenit la o capacitate egală cu 98% din capacitatea nominală. Un alt acumulator, de același tip, ținut în condiții identice și activat prin metode obișnuite, a ajuns la numai 43% din capacitatea nominală, nemaiputînd fi utilizat. În figura 5.62 sînt reprezentate caracteristicile pentru ambele cazuri (curba 1 pentru acumulatorul de referință, iar curba 2 pentru acumulatorul activat prin ultrasonare).

Acumulatoarele cu un timp de serviciu mai scurt pot fi reactivate pînă aproape de valoarea capacității nominale prin utilizarea de electrolit amestecat cu expander și ultrasonat la frecvența de 1 MHz. Spre exemplificare prezentăm experimentarea efectuată asupra unei baterii de 12 V/44 Ah cu o durată de serviciu corespunzătoare la 15 cicluri încărcare-descărcare, lăsat timp de șase luni în repaus (neuti-

zare). Schimbînd electrolitul cu electrolit amestecat cu expander și ultrasonat, după ciclurile de reactivare, la descărcare prin I_{10} capacitatea debitată a ajuns la 43,54%, adică la 99% C_n.

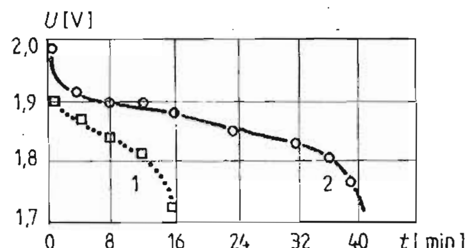


Fig. 5.62. Caracteristicile de descărcare ale acumulatorului Le 2 activat, în comparație cu martorul.

Acumulatoarele asupra cărora s-au efectuat acționări ultrasonice, direct sau indirect (prin electrolit), necesită pentru activare efectuarea a numai trei cicluri cu intensitatea mică la încărcare și descărcare, pentru înlăturarea sulfatării devenită ireversibilă în condițiile de exploatare. Este necesar ca aceste cicluri să se efectueze din șase în șase luni. Dacă acumulatoarele sînt spre sfîrșitul duratei lor de serviciu, iar revenirea la o încărcare normală nu se obține în cele trei cicluri menționate, se pot efectua încercări de desulfatare a plăcilor prin descărcare la intensități de 0,5 A și, dacă se poate, prin expunere, la începutul încărcării, într-un cîmp ultrasonic de frecvență înaltă și de intensitate acustică mică.

În afara operațiilor periodice de control, de tratamente pentru realizarea omogenității de stare, de încărcări pentru egalizare etc., aplicate ca măsuri de prevenire a stărilor anormale care nu cedează la încărcările obișnuite, metoda de reactivare prin ultrasonare la acumulatoarele cu plumb contribuie la crearea condițiilor necesare desfășurării normale a fenomenului de difuzie, respectiv a reacțiilor de oxidare și reducere care au loc la electrozi, contribuind la prelungirea duratei de serviciu.

5.4.2. Reactivarea acumulatoarelor cu argint-zinc

În literatura de specialitate sînt prezentate unele reguli de punere în funcție și de întreținere a acumulatoarelor cu argint-zinc în timpul exploatării. Se fac recomandări pentru realizarea omogenității de stare a unei baterii, și pentru efectuarea tratamentului de repunere în eficacitate a unor elemente la care nu se mai obțin parametrii maximali prin metode obișnuite [4, 5, 34, 35]. Scopul principal asupra căruia sînt îndreptate aceste metode este menținerea unei conductibilități electrice ridicate, a păstrării izolației acumulatorului etc. Nu sînt însă prevăzute procedee de reactivare a acumulatoarelor, de înlăturare a unor cauze ale polarizării electrozilor, precum și de evitare a pasivizării lor.

Din reacțiile (5.35), (5.36) și (3.37) rezultă că la oxidarea electrodului de argint participă un număr mare de ioni OH^-. Subîncărcarea ce apare la multe acumulatoare utilizate se poate explica și prin insuficientul număr de astfel de ioni. Schimbarea electrolitului cu un altul, supus în prealabil acțiunii unui cîmp ultrasonic, va asigura numărul de ioni necesari încărcării electrodului pozitiv (§1.5), favorizînd astfel o difuzie profundă, respectiv reactivarea suprafeței electrodului.

În cercetările asupra reactivării am efectuat experimentări privind ultrasonarea directă a acumulatoarelor utilizate, fără a schimba electrolitul. Valorile prezentate în tabelul 5.10 pentru acest caz evidențiază creșteri nesemnificative, care, deci, nu prezintă interes. Însă introducerea unei soluții de KOH saturată cu oxid de zinc și supusă acțiunii unui cîmp ultrasonic de 1 MHz, cu intensitatea acustică de 1 W/cm² și frecvența de 2 MHz, dă rezultate mai bune.

După realizarea a trei cicluri încărcare-descărcare, la intensități relativ mici ale curentului electric, se obține o bună reactivare a electrozilor. La descărcarea prin curenți intenși se produc creșteri efective ale capacității de debitare. Comparate cu prima descărcare la intensitatea de 317 A, creșterile sînt acceptabile (tabelul 5.10). Capacitatea mult mai mică în comparație cu capacitatea nominală se explică prin faptul că pentru reactivare s-au utilizat acumulatoare aflate la sfîrșitul duratei lor de serviciu (care au fost supuse experimentării după ce nu au mai putut fi utilizate în exploatare). În figura 5.63 sînt ilustrate caracteristicile de debitare ale unui acumulator reactivat, curba 1 reprezentînd prima caracteristică înainte de reactivare, curba 2 caracteristica la descărcare în primul ciclu de reactivare la 315 A, iar curba 3 la descărcare în ciclul trei, cu aceeași intensitate a curentului electric (acumulatoarele au fost ultrasonate).

Considerăm că și acumulatoarele cu argint-zinc pot fi reactivate în timpul exploatării, la 50—60 de cicluri schimbînd

electrolitul cu un altul ultrasonat și cu efectuarea ciclurilor corespunzătoare de încărcare-descărcare, prelungindu-se astfel durata lor de serviciu.

Tabelul 5.10

Ciclul	Electrolitul obişnuit, acumulatorul ultrasonat			Electrolitul ultrasonat timp de 15 min		
	Curentul de descărcare I [A]	Capacitatea debitată C [Ah]	Creșterea obținută C_r [%]	Curentul de descărcare I [A]	Capacitatea debitată C [Ah]	Creșterea obținută C_r [%]
1	317	9,27		315	9,13	
2	317	9,88	6	315	16,81	120
3	317	10,62	22	315	16,40	86
4	317	10,00	8			

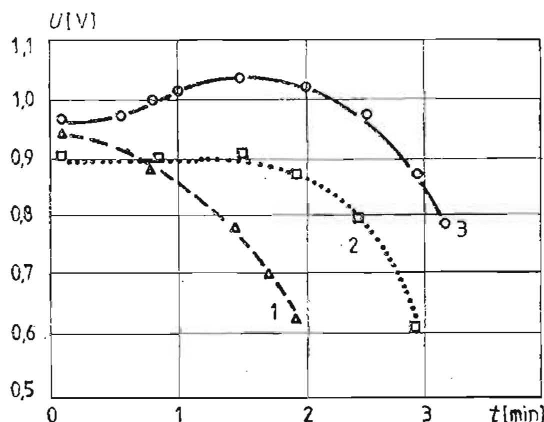


Fig. 5.63. Curbele $U = U(t)$ ale acumulatoarelor cu Ag-Zn, reactivate prin ultrasonare.

BIBLIOGRAFIE

1. **I. G. Mihailov, V. A. Soloviev, I. P. Smirnov,** *Osnovî molekulearnoi akustiki,* Nauka, Moskva, 1964.
2. **E. Yeager,** *Ultrasonic Studies of Electrolytes,* „Problèmes d'acoustique", tom III, vol. 35, 1961, 145.
3. **K. T mm,** *Schallabsorption und Dispersion in wässrigen Electrolytlosungen,* în *Handbuch der Physik,* Band XI/I *Akustik,* Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1961, 202.
4. **G. Clondescu, O. Tomuța,** *Acumulatoare electrice,* Ed. Tehnică, București, 1969.
5. **M. A. Dasoian,** *Himiceskie istociniki toka,* Energhetika, Leningrad, 1969.
6. **I. Gavrilă, N. Ionașcu,** *Variația conductibilității electrice a unor soluții iradiate cu ultrasunete,* „Bul. Inst. Politehnic Bv.", vol. II, 1965, 297.
7. **I. Gavrilă,** *Studiul generatoarelor chimice de energie electrică cu ajutorul ultrasunetelor,* teză de doctorat, Facultatea de fizică, Univ. din București, 1971.
8. **I. Gavrilă, V. Mihu,** *Brevet de invenție nr. 61020,* OSIM, 1975.
9. **V. P. Mihu, I. Gavrilă,** *Die Verbesserung der elektrischen Charakteristiken der Bleiakkumulatoren durch Behandlung der Elektrolyten mit Ultraschall,* „Analele Universității din București", seria Fizică, anul XXI, 1972, 45.
10. **A. N. Malțev, M. A. Margulis,** *O mehanizme akusticeskoi relaksații o rastvorah scrii,* „Akusticeskii Jurnal", tom. XV, nr. 2, 1968, 295.
11. **I. Gavrilă,** *Aplicații active ale ultrasunetelor,* Comunicare la Simpozionul româno-francez, Cluj-Napoca, 1981.
12. **I. Gavrilă,** *Möglichkeiten zum Aktivieren von Akkumulatoren mit Hilfe des Ultraschalls,* „Maschinenmarkt", Würzburg, nr. 26, 1983, 50.
13. **V. P. Mihu, I. Gavrilă,** *Asupra îmbunătățirii caracteristicilor electrice ale acumulatoarelor cu plumb sub acțiunea ultrasunetelor,* în *A IV-a Conferință de Acustică,* Academia R. S. România, vol. II, B, 1973, 265.
14. **I. Gavrilă,** *Asupra îmbunătățirii caracteristicilor de debitare ale acumulatoarelor de tip Le 2,* „Lucrări științifice", vol. XVII, Universitatea din Brașov, 1975, 43.
15. **V. P. Mihu, I. Gavrilă,** *Maintenance of Activation Effect of Accumulators with Electrolyte treated with Ultrasonics,* XV-th International Conference on Acoustics, Ultrazvuk, I, Praha, 1976, 150.
16. **I. Gavrilă,** *The Influence of Ultrasound on the Capacity of lead Accumulators,* „Ultrasonics", nr. 16, 1978, 156.
17. **V. P. Mihu, I. Gavrilă,** *Asupra autodescărcării acumulatoarelor cu plumb supuse acțiunii ultrasunetului,* „Bul. Univ. Bv.", seria C, vol. XX-C, 1978, 187.
18. **I. Gavrilă, ș.a.,** *Creșterea randamentului electrostivuitoarelor cu acumulatoare ultrasonate,* „Bul. Univ. Bv.", seria C, vol. XXI, 1979, 195.
19. **I. Gavrilă,** *Prolongation of Accumulator Life using Ultrasound,* „Ultrasonics", nr. 18, 1980, 210.
20. **I. Gavrilă, C. Iliescu,** *Klassische Energieträger besser nützen,* „Europa Industrie Revue", nr. 3, 1980, 19.
21. **I. Gavrilă, C. Iliescu,** *Zeitgemässe Technologien erhalten Gleichgewicht der klassischen Energieträger,* „Maschinenmarkt", Würzburg nr. 22, 1980, 398.
22. **I. Gavrilă, C. Iliescu,** *Classical Energy Carriers utilized better,* „Europa Industrie Revue", nr. 3, 1980, 48.
23. **I. Gavrilă,** *Metode românești de creșterea capacității acumulatoarelor,* „Revista poștelor și telecomunicațiilor", București, 1980, 116–126.
24. **L. Oniciu,** *Chimie fizică. Electrochimie,* Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.

25. **E. I. Krepakova, B. N. Kabanov,** *Isledovanie pricin vîzîvaiuşcih razruşenie aktivnoi massî polojitelnîh plastin svintovogo akkumuleatora*, în *Sbornik rabot po akkumuleatoream*, Izd. ŢBTI, Moskva, 1958.
26. **I. Gavrilă, A. Feier,** *Brevet de invenţie nr. 77589*, OSIM, 1981.
27. **I. Gavrilă, A. Feier,** *Asupra activării acumulatoarelor electrice cu plumb* „Bul. CIT Bv.", tom VI, vol. 6, fasc. 3, 1985, 96.
28. **I. Gavrilă,** *Contribution to the Study of galvanic Cells with Ultrasonics treated Electrolyte*, XV-th International Conference of Acoustics Ultrasound, Ultrazvuk, II, Praha, 1976, 155.
29. **I. Gavrilă, C. Iliescu,** *Problema energiei şi tehnica modernă*, „Buletin de fizică şi chimie", vol. V, nr. 5, 1981, 1.
30. **J. Augustynski, F. Dalard, J. C. Somm,** *Perspectives de recherche dans le domaine des accumulateurs*, „Entropie", nr. 2 —26, 1969, 43.
31. **I. Gavrilă,** *Contribuţii privind activarea cu ultrasunete a acumulatoarelor electrice*, Comunicare la A III-a Conferinţă Naţională de tehnologii neconvenţionale, Sibiu, 1982.
32. **I. Gavrilă,** *Posibilităţile aplicării formulei lui Peickert la acumulatoarele cu* Ag-Zn, „Bul. CIT Bv.", tom VI, vol. 6, fasc. 3, 1983, 49.
33. **I. Gavrilă, I. Plăviciosu, P. Maer,** *Creşterea capacităţii acumulatoarelor de* Ag-Zn, *prin ultrasonare*, „Bul. CIT Bv.", tom VI, vol. 6, fasc. 3, 1985, 35.
34. **S. Uno Falk, J. Alvin,** *Salkind. Alkaline Storage Batteries*, John Wiley & Sons, New York, 1969.
35. **D. B. Gibbs,** *Anodic Behavior Silver in Alkaline Solution*, I, „Electrochemical Society", vol. 122, nr. 9 (sept.), 1975, 1167.

Capitolul 6

TEHNOLOGIA ACTIVĂRII ACUMULATOARELOR

§ 6.1. Staţia de ultrasonare

Staţia de ultrasonare a acumulatoarelor este de o mare importanţă şi se recomandă a funcţiona pe lîngă staţia de încărcare de la fiecare întreprindere. Ea trebuie să fie dotată cu:

a) generatoare ultrasonore şi anume:

— generator cu un singur cristal, alimentat la reţeaua de curent alternativ monofazat (220 V/50 Hz), cu puterea de 250 W şi intensitatea acustică de cel puţin 1,9 W/cm^2,

— generator cu trei cristale de curaţ, cu puterea de 500 W alimentate tot de la reţeaua de 220 V;

b) instalaţie de apă pentru răcirea băii vibratorului de cuarţ;

c) nişă cu ventilator, pentru evacuarea vaporilor de acid sulfuric şi a altor gaze nocive rezultate în urma ultrasonării electrolitului.

Numărul de generatoare ultrasonore din staţie se stabileşte în funcţie de numărul de electrovehicule, de tipul de baterii utilizate, precum şi de numărul de autovehicule, respectiv de tipul acumulatoarelor de pornire. Astfel, trebuie să se aibă în vedere că un generator ultrasonor de tip Tesla, cu un singur cristal de cuarţ, poate ultrasona în timp de 12 h (în două schimburi), 100 l electrolit, adică necesarul pentru formarea a 25 baterii de acumulatoare tip 12 V/44 Ah, iar un generator cu trei cristale de cuarţ poate activa o cantitate de electrolit de trei ori mai mare.

Este necesar însă, în acest scop, ca întreprinderea să-şi planifice înlocuirea acumulatoarelor eşalonat pe durata unui an de zile. Se apreciază că la un generator cu puterea de 250 W se pot trata anual 30 000 l electrolit, iar la cel cu puterea de 5500 W, 90 000 l anual.

Instalaţia de apă pentru răcire trebuie să aibă un debit de 60 cm^3/s, pentru menţinerea unei temperaturi de 15—18°C

în timpul ultrasonării. Pe timpul verii curentul de răcire este bine să fie introdus inițial într-o instalație frigorifică [1].
 ișa *N*, cu o deschidere de forma prezentată în figura 6.1, avînd latura de 90 cm, se montează deasupra vibratorului ultrasonor, la 80 cm de la extremitatea superioară a băii.

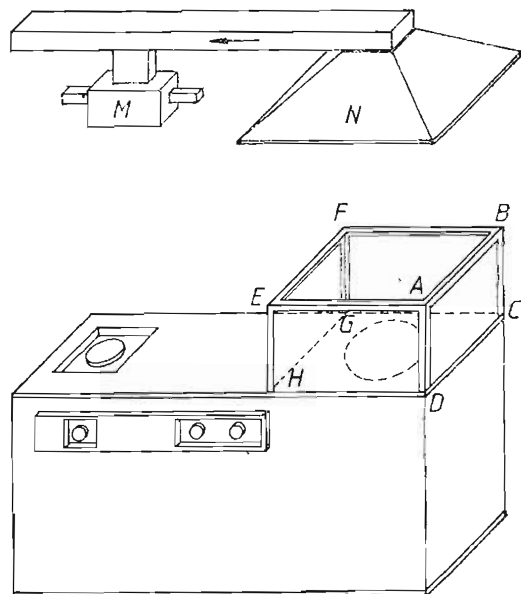


Fig. 6.1. Vedere generală a stației de ultrasonare.

Instalația de ventilație trebuie să cuprindă: un electromotor *M* cu următoarele caracteristici: alimentarea la 220 V, frecvența de 1400 rot/min, puterea de 125—200 W; evident, tubul de eliminare a vaporilor și gazelor trebuie dirijat în afara clădirii.

§ 6.2. Ultrasonarea

Pentru *ultrasonarea electrolitului*, acesta se introduce în vase de sticlă cu fundul perfect plan, în cantitate de 2,5 l pentru generatorul ultrasonic cu un singur cristal, de 8 l pentru cel cu trei cristale de cuarț (fig. 6.2). Vasele cu electrolit se așează deasupra cristalului vibrator, pe un suport special amenajat. Pentru a se evita o absorbție inutilă a ultrasunetelor care se propagă în electrolit, se va înlătura

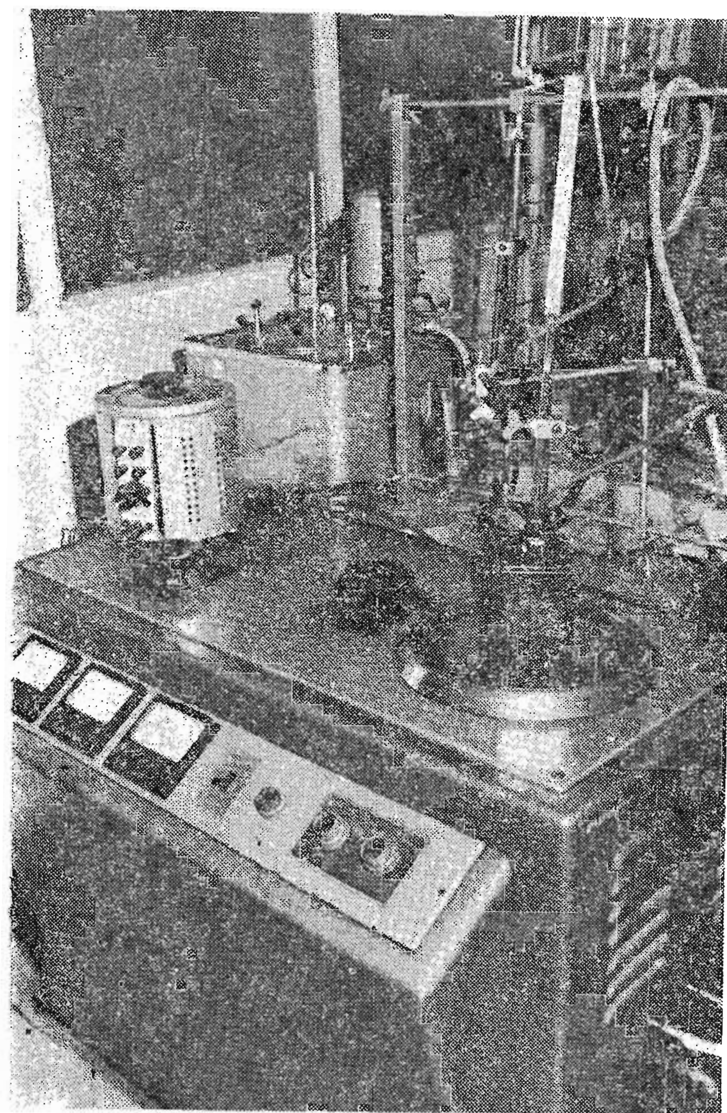


Fig. 6.2. Ultrasonarea acumulatorului.

pelicula de aer care se strînge uneori sub vasul de sticlă din cauza inexistenței unei suprafețe plane a fundului vasului.

Ultrasonarea electrolitului durează un anumit timp pentru soluțiile de acid sulfuric (v. fig. 5.5 și textul aferent) și un altul pentru soluțiile alcaline (v. fig. 5.45 b). După conectarea la sursa de curent se va urmări reglarea capacității din circuitul oscilant pentru realizarea în oscilator a unei frecvențe egale cu frecvența proprie de vibrație a lamei de cuarț. Aceasta coincide cu maximul de intensitate acustică emisă, care se observă prin maximul amplitudinii de vibrație.

În timpul funcționării generatorului ultrasonic se va urmări ca fluxul de răcire, care circulă prin circuitul corespunzător, să fie suficient de intens, pentru ca în timpul ultrasonării temperatura din baia vibratorului să nu depășească 25°C. La scoaterea și introducerea vasului cu electrolit se întrerupe funcționarea generatorului, iar la două ore se face o pauză de 15—20 min.

Imediat după ultrasonare electrolitul se răcește la 15°C și apoi se introduce în acumulator, îndeplinindu-se instrucțiunile fabricii producătoare (parte din acestea au fost descrise în cap. 5). Încărcarea la ciclurile de formare se va realiza la curenți de intensitate mică în primele două cicluri, după care se respectă valorile indicate în instrucțiuni, iar descărcarea se va efectua la curenți de intensități cu durata de descărcare de 30 h (dacă în cap. 5 nu sînt făcute alte precizări).

Ultrasonarea directă a acumulatoarelor (fig. 6.2) se va efectua în funcție de condițiile stabilite experimental (de exemplu, la acumulatoarele cu plumb simultan cu pornirea încărcării, iar la cele cu Ag-Zn cu un anumit timp înaintea încărcării, v. §5.3).

Stații de ultrasonare pot fi înființate și pe lîngă fabricile de acumulatoare, pentru ultrasonarea electrolitului utilizat la formarea plăcilor acumulatoarelor care se livrează uscat-încărcate. Numărul de generatoare ultrasonice, care urmează a fi utilizate, se va proiecta în funcție de capacitatea acestora, menționată mai înainte. Valorile intensităților curenților utilizați pentru formare se pot stabili în funcție de rezultatele cercetărilor experimentale prezentate în cap. 5.

Stația de încărcare a acumulatoarelor este stația obișnuită [1, 2] care funcționează în condiții normale în întreprindere. Însă pentru aplicarea noii tehnologii de formare a acumulatoarelor ea trebuie să fie dotată cu reostate corespunzătoare, cu ampermetre și voltmetre, necesare realizării ciclurilor de încărcare-descărcare, descrise.

Personalul care urmează să deservească stația de ultrasonare și activare a acumulatoarelor trebuie să fie bine pregătit și instruit; se cere respectarea riguroasă a condițiilor stabilite pentru formarea acumulatoarelor, deoarece numai astfel se poate obține o eficiență maximă în mărirea capaci-

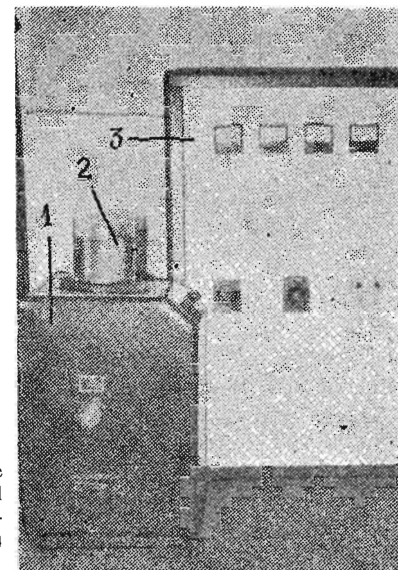


Fig. 6.3. Stația de ultrasonare de la I.T.A. Argeș: generatorul ultrasonic (1) de 1 MHz, vibratorul cu vasul cu electrolit (2) și oscilatorul (3).

tății și energiei acumulatoarelor ultrasonate, precum și dublarea duratei de serviciu a acestora.

În aprilie 1984, la Întreprindera de transporturi auto Argeș, a fost construită prima stație de ultrasonare (fig. 6.3). În timp de șase luni au fost ultrasonate 600 baterii de pornire, care au fost apoi date în exploatare. După rezultatele înregistrate prin experimentările de la șantierul Canalului Dunăre-Marea Neagră, se estimează realizarea a peste 400 000 lei economii prin prelungirea duratei de serviciu a bateriilor.

§ 6.3. Protecția în cîmp ultrasonic

Probleme de protecția muncii se pun din două puncte de vedere principale:

a) gazele toxice emanate în urma ultrasonării soluției de acid sulfuric sau a soluției de hidroxid de potasiu și

b) nocivitatea undelor ultrasonore (problemă tratată mai pe larg în §1.6).

Eliminarea gazelor toxice s-a prevăzut a se realiza prin ventilația puternică de evacuare prin intermediul nișei aflate deasupra vibratorului de cuarț. Totuși pentru o cît mai bună aerisire considerăm necesară amenajarea unei încăperi pentru ultrasonare, prevăzută cu cel puțin două ferestre, prin care să fie evacuate gazele care difuzează în încăpere pe lîngă nișă.

Pentru protecția contra radiațiilor ultrasonice sînt necesare măsuri de asigurare a absorbției acestora, împiedicînd astfel reflexia lor multiplă pe pereți și crearea unui cîmp extrem de nociv. În acest sens se recomandă căptușirea pereților și plafonului cu plăci fonoabsorbante. În plus, este necesară înconjurarea generatorului ultrasonic tot cu plăci fonoabsorbante (fig. 6.1). Porțiunea de deasupra cuvei vibratorului se lasă însă descoperită pentru eliminarea gazelor degajate de electrolit. Pereții laterali din jurul cuvei *ABCDEFGH* se așează numai după introducerea în cuvă a acumulatorului sau a vasului cu electrolit. Neacoperite rămîn doar butoanele de comandă pentru pornirea sau reglarea frecvenței generatorului. Se recomandă — dacă este posibil — ca instalația de comandă să fie montată în afara camerei în care se află generatorul ultrasonic [3, 4].

Introducerea vasului cu electrolit, sau a acumulatorului, în cuvă se face numai dacă generatorul ultrasonic este oprit, întrucît manipularea vaselor în timpul producerii ultrasunetelor poate duce, de exemplu, la boala „mîinilor albe" (§1.6).

Funcționarea instalației de ventilație este necesară încă 6 h după terminarea ultrasonării pentru evacuarea gazelor nocive emanate de electrolit datorită efectului cavitațional.

Intrarea în stație în timpul funcționării generatorului se va face numai cu ochelari pentru protejarea ochilor de efectele radiației ultrasonice [5].

Persoanelor care lucrează în cîmp ultrasonic trebuie să li se creeze un regim identic cu al celor care lucrează cu izotopi radioactivi.

BBIBLIOGRAFIE

1. G. Ciondescu, O. Tomuța, *Acumulatoare electrice*, Ed. Tehnică, București, 1969.
2. M. A. Dasoian, *Himiceskie istociniki toka*, Energhetika, Leningrad, 1969.
3. I. Gavrilă, S. Zamfira, *Asupra absorbției ultrasunetului de frecvențe înalte în aer*, „Bul. CIT Bv.", tom VI, vol. 6, fasc. 3, 1983, 89.
4. G. G. Stokes, *An Examination of the Possible Effect of the Radion of Heat on the Propagation of Sound*, „Phil. Mag.", 4, 1, 1851, 305;„Trans Camb. Phil. Soc.", 81, 1849, 287.
5. I. Gavrilă, S. Zamfira, *Asupra absorbției în aer a ultrasunetelor de frecvențe înalte*, Comunicare la Sesiunea Comisiei de Acustică a Academiei R. S. România, decembrie 1981.

Capitolul 7

PROBLEMA ENERGIEI ŞI TEHNOLOGIILE MODERNE

§ 7.1. Generalizarea tehnologiilor noi în economie

Evaluările specialiştilor asupra rezervelor energetice clasice prezintă date destul de alarmante. După unii, limitele epuizării lor sînt calculate astfel: 225 de ani pentru cărbune, 50 de ani pentru gaze naturale, 35 de ani pentru rezervele de petrol, 70 de ani pentru rezervele existente de uraniu materie primă necesară obţinerii energiei nucleare.

Dezvoltarea rapidă a tehnicii moderne actuale, însoţită de cerinţe tot mai mari de energie, creşterea populaţiei globului au aceeaşi pretenţie, pe de o parte, şi epuizarea treptată a rezervelor energetice clasice, pe de altă parte, creează o contradicţie acută ce pare de neînlăturat: criza energiei.

Preocuparea pentru preîntîmpinarea acestei crize a devenit ceea ce se numeşte acum problema energiei şi a luat o mare amploare. Cercuri tot mai largi de specialişti din diferite domenii îşi concentrează atenţia asupra rezolvării problemei energiei, prin înlocuirea resurselor energetice clasice, totuşi limitate, epuizabile nu peste mult timp, cu surse alternative de energie.

Cercetări intense şi diversificate se desfăşoară în toate ţările pentru crearea şi dezvoltarea surselor alternative de energie ca: energie solară termică şi fotovoltaică, energie geotermică, energie eoliană, energia termică a mărilor şi oceanelor, energia fluxului şi refluxului, energia valurilor, gazeificarea cărbunelui, energia biomasei etc. Grupuri mari de oameni de ştiinţă se avîntă cu îndîrjire pentru găsirea de resurse energetice noi, care să compenseze epuizarea energiei ieftine obţinute pînă acum din abundenţă şi fără eforturi tehnico-materiale majore [3].

Cu toate că cercetările concentrează mari forţe în direcţia descoperirii unor noi resurse energetice, acestea nu pot duce imediat la soluţionarea problemei energiei, deoarece chiar sursele energetice neconvenţionale, asupra cărora s-au încheiat cercetările de laborator, au încă o răspîndire extrem de restrînsă în economie, unele au încă un randament mic (energia electrică obţinută din energie solară atinge practic un randament maxim de cca 20 %), iar altele se află în fază experimentală (de laborator sau de pilot). Pînă la răspîndirea lor în economia mondială şi punerea la dispoziţia întregii omeniri mai este necesar un timp mai mult sau mai puţin îndelungat.

Se poate afirma că răspîndirea generală a surselor alternative de energie mai are nevoie de cel puţin cîteva decenii.

Din istoria ştiinţei se constată că perioada de punere la punct şi de generalizare a unei tehnologii noi este *în medie* de 60 de ani, exemplele fiind numeroase. Un exemplu mai recent îl reprezintă aplicaţiile paşnice ale fenomenului de fisiune nucleară semnalat de O. Hahn, F. Strassmann şi Lise Meitner (1939) şi aplicat prin construirea primului reactor nuclear (E. Fermi, 1942) şi a primei centrale nuclearoelectrice construite la Obninsk (U.R.S.S., 1954). 25 de ani mai tîrziu (1979), energia electrică produsă de centralele nuclearoelectrice constituie doar 5,8 % din energia electrică produsă la scară mondială. Unele concretizări pot da o perspectivă de viitor. În R. S. România ponderea centralelor nuclearoelectrice va cunoaşte o creştere importantă. Astfel, după cum arăta tovarăşul Nicolae Ceauşescu în Raportul la Congresul al XIII-lea: „În următorii 10 ani va cunoaşte o puternică dezvoltare energetica nucleară prin darea în folosinţă pînă în 1993—1994 a circa 12 000 MW putere instalată în centrale nucleare" [1], adică o creştere de 18,2 % faţă de prevederile pentru 1986 [2].

În Cehoslovacia, ţară săracă în resurse energetice (cărbune etc.), eforturile cu finalitate în viitor sînt orientate spre centralele nuclearoelectrice, care vor atinge o pondere de 3,9 % tocmai în 1985 şi 20 % abia în anul 2000 [3].

De asemenea, pilele de combustie, descoperite de Grove (1839), îşi demonstrează primele aplicaţii practice după mai bine de un secol pe navele cosmice Apollo şi Gemini. Există însă şi acum dificultăţi în ce priveşte dezvoltarea şi generalizarea lor în domeniile obişnuite ale economiei [5—6].

Cum resursele alternative de energie vor putea furniza, după aprecieri estimative, numai 30 % din viitoarele resurse energetice, cele mai mari speranţe se pun în energia termonucleară, pentru producerea căreia există rezerve de „combustibil" practic nelimitate. Deuteriul existent în apa mări-

lor și oceanelor ajunge pentru producerea energiei nucleare mai multe miliarde de ani [4—5].

Problema dificilă rămîne însă realizarea fuziunii termonucleare controlate, cercetările fiind încă în faza de laborator. Proiectele de viitor prevăd construirea primului reactor termonuclear în anul 1990, prima centrală electrică termonucleară de putere fiind planificată a fi pusă în stare de funcționare în anul 2000, în cazul că toate prevederile se desfășoară fără inconveniente neprăvzute [7].

Dacă aceste proiecte îndrăznețe se realizează la termenele planificate, răspîndirea centralelor termonucleare în întreaga economie mondială va avea loc într-un timp relativ mai scurt decît răspîndirea centralelor nuclearoelectrice, deoarece vor ridica mai puține probleme în legătură cu protecția mediului înconjurător.

Încetineala perfecționării și răspîndirii surselor alternative de energie în economie, pentru a compensa rezervele energetice ieftine, care se epuizează rapid, creează teama de o accentuare a crizei energiei. Aceasta a dus, pe de o parte, la măsurile de gospodărire mai eficientă a energiei și, pe de altă parte, la intensificarea luptei concernelor petroliere pentru exploatarea și comercializarea cărbunelui (companiile „Shell" și „British Petroleum" dețin deja 3,3 miliarde, respectiv 2 miliarde tone de cărbune), fiindcă rezervele de cărbune sînt de cîteva ori mai mari decît rezervele de petrol.

§ 7.2. Crearea de disponibilități energetice și problema energiei

La o analiză mai atentă a direcțiilor cercetării științifice pe pan mondial, se constată că, la un moment dat, în fiecare ramură a științei apare o concentrare maximă a cercetărilor în domeniul cel mai nou, cel mai modern, fie din atracția spre conținutul modern al problemei, fie din dorința de a culege roadele unei priorități ușoare. Această densitate maximă de cercetare de deplasează mereu spre alte domenii mai noi, din aceleași motive, lăsîndu-le pe precedentele incomplet explorate. În fizică întîlnim în deceniul cinci al secolului nostru un maxim de lucrări publicate în domeniul fizicii nucleare, pentru ca acest maxim să se deplaseze în deceniul al șaselea spre fizica moleculei, apoi spre fizica corpului solid ș.a.m.d.

Rămîn astfel incomplet cercetate domenii importante, unde stau încă nevalorificate rezerve energetice însemnate care, activate și exploatate cu ajutorul unor tehnologii moderne, pot asigura pentru o perioadă de timp energia necesară în anumite sectoare economice.

Un exemplu concludent îl constituie chiar ultrasonarea acumulatoarelor electrice, tema principală a lucrării de față. Prin creșterea capacității și a energiei de debitare a acumulatoarelor stimulate prin acționări ultrasonice, sau prin mărirea duratei lor de serviciu se pot crea disponibilități energetice, care pot fi orientate spre sectoarele unde apar semne de criză de surse de curent continuu, evitîndu-se strangulări ale producției etc. Ținînd seama de creșterea capacității prin ultrasonare cu 35—38% a acumulatoarelor de tracțiune PAS, aceasta înseamnă că în loc de 14 asemenea acumulatoare, obișnuite, se pot folosi numai 10, dar ultrasonate. Deci la o întreprindere care utilizează curent, să zicem, 500 de electrostivuitoare (o întreprindere poligrafică, de exemplu), prin utilizarea unor baterii de acumulatoare cu electrolit ultrasonat sarcinile de plan se pot efectua cu numai 320, restul de 180 electrostivuitoare devenind disponibile. O estimare mai detaliată este prezentată, ca exemplu, în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1

Surplusul care apare în urma ultrasonării acumulatoarelor			
Electro-stivuitoare, bucăți	Baterii de acumulatoare,	Din dublarea duratei de serviciu a acumulatoarelor, bucăți	Total disponibilități energetice, lei
180	360	640	40 900 000

Rezultatele cercetărilor privind stimulara energiei de activare a acumulatoarelor de pornire conduc la concluzia importantă că acționarea ultrasonică asigură o creștere a capacității de debitare a acumulatoarelor, ceea ce creează posibilitatea utilizării unor baterii de pornire mai mici, pe de o parte, iar pe de altă parte, măresc cel puțin pînă la dublu durata de serviciu a acestora. Consecințele sînt următoarele:

a) Prin reducerea consumului acumulatoarelor de pornire la cca jumătate, se creează disponibilități energetice echi-

valente cu energia consumată pentru construcția electrozilor, bacurilor, conexiunilor etc.

b) Creșterea densității de energie debitată poate contribui în viitor la micșorarea masei bateriei, respectiv la reducerea masei autovehiculului, cu toate consecințele pozitive care rezultă din aceasta.

În cazul acumulatoarelor de tracțiune, creșterea capacității, respectiv a puterii de debitare a acestora, datorită stimulării energiei de activare prin ultrasonare, are mai multe rezultate importante.

1°. Prin utilizarea bateriilor electrice de tracțiune cu capacitatea de debitare mărită (datorită ultrasonării), numărul de electrovehicule necesare efectuării unui anumit cuantum de lucrări, dintr-un sector dat, poate fi redus proporțional cu creșterea capacității energetice. În acest caz *devine disponibilă energia* care se utiliza pentru construirea și formarea acestor baterii electrice.

2°. *Prelungirea duratei de serviciu a acumulatoarelor ultrasonate*, pînă la dublu, creează disponibilități energetice prin reducerea consumului acestora la jumătate.

3°. *Creșterea capacității și energiei de debitare* cu 40—50%, prin ultrasonarea acumulatoarelor utilizate la electromobile, extinde autonomia acestora. Astfel, pentru un electromobil cu o autonomie de 100 km, raza de acțiune crește pînă la 140—150 km, dacă este alimentat cu baterii activate prin ultrasonare. Îmbunătățirea condițiilor lor de funcționare a electromobilelor creează posibilitatea înlocuirii treptate a autovehiculelor alimentate cu benzină, ceea ce duce la crearea unor disponibilități energetice de carburanți.

Preocuparea pentru înlocuirea autovehiculelor prin electrovehicule a luat o mare extindere. Cele mai multe cercetări se concentrează în domeniul creării unor acumulatoare speciale și ieftine, care să debiteze densități de energie considerabil mai mari față de cele existente. Problema este în curs de cercetare și va mai dura probabil un timp pînă va fi rezolvată.

Metoda românească de ultrasonare a acumulatoarelor electrice, prin care se realizează creșteri însemnate ale capacității și energiei de debitare, se poate aplica la acumulatoarele actuale, larg răspîndite în economia mondială. Extinderea acestui procedeu poate contribui la compensarea marilor solicitări de energie, mereu în creștere, pînă la realizarea

și perfecționarea acumulatoarelor viitorului de către știința modernă.

Mulți cercetători se preocupă de descoperirea unor metode intermediare, care să reducă la minimum criza de energie ce se manifestă în anumite domenii ale economiei.

Specialiștii întreprinderii anglo-belgiene ABECO din Bruxelles experimentează un sistem alternativ de tracțiune la autovehiculele VW Golf, Renault 5, Fiat 127, Ford Fiesta, după cum urmează:

a) Primul sistem îl constituie tracțiunea la roțile din față, exercitată de motorul cu combustie internă (alimentat cu benzină), existent prin construcție.

b) Al doilea sistem este realizat prin acționarea roților din spate cu ajutorul a două electromotoare alimentate de la două baterii cu caracteristicile 48 V/220 Ah și $m = 350$ kg.

Acționarea electrică a vehiculului îi poate imprima însă numai o viteză de 60 km/h și îi poate asigura o independență de 50—60 km. Primul sistem de tracțiune funcționează după descărcarea acumulatoarelor electrice.

Utilizînd acumulatoare ultrasonate pentru tracțiunea electrică a acestor vehicule, s-ar putea aduce îmbunătățiri esențiale sistemului alternativ de tracțiune respectiv. Ținînd seama de creșterea capacității și a puterii de debitare obținute prin ultrasonare, raza de acțiune independentă a vehiculelor experimentate ar crește pînă la 80 km, iar masa bateriilor s-ar putea reduce la 250 kg, ceea ce ar influența mărirea vitezei vehiculului.

Rezultatele experimentale favorabile înregistrate de cercetările în acest domeniu pot duce la extinderea numărului de electrovehicule, ceea ce va avea ca rezultat reducerea poluării sonore și a celei produse de gazele de eșapament, pe de o parte, ar pe de altă parte, se pot obține disponibilități de carburanți.

§ 7.3. Considerații privind „criza" energiei

Pentru a sublinia importanța celor afirmate în paragrafele precedente, se poate introduce noțiunea de densitate de energie de consum, W, prin relația

$$W = \frac{E}{N}, \tag{7.1}$$

E fiind energia, iar N numărul consumatorilor care utilizează această energie.

Densitatea totală de energie de consum, W'_t, stabilită la un moment dat pentru toate sectoarele economice se poate scrie sub forma

$$W'_t=\frac{\sum_{i=1}^{n_1}E_i}{\sum_{i=1}^{n'_1}N_i}+\frac{\sum_{i=1}^{n_2}E_i}{\sum_{i=1}^{n'_2}N_i}+\cdots+\frac{\sum_{i=1}^{n_I}E_i}{\sum_{i=1}^{n'_I}N_i}+\cdots+\frac{\sum_{i=1}^{n_{k-1}}E_i}{\sum_{i=1}^{n'_{k-1}}N_i}+$$

$$+\frac{\sum_{i=1}^{n_k}E_i}{\sum_{i=1}^{n'_k}N_i}, \tag{7.2}$$

unde E_i reprezintă energia produsă dintr-un fel de energie primară, N_i sînt consumatorii aprovizionați cu acest fel de energie, n_i numărul surselor de energii primare corespunzătoare, iar n'_i numărul aparatelor care consumă energia considerată.

Indicii reprezintă după cum urmează: 1 — energia rezultată din generatoare chimice de curent continuu, 2 — energia rezultată din produse petroliere, 3 — energia produsă de curentul alternativ, ..., I energia furnizată de sursele alternative, k energii din alte resurse.

Dacă se face notația

$$W'_i=\frac{\sum_{i=1}^{n_i}E_i}{\sum_{i=1}^{n'_i}N_i}, \tag{7.3}$$

relația (7.2) se poate scrie mai simplu sub forma

$$W'_t = W'_1 + W'_2 + W'_3 + \dots + W'_I + \dots + W'_k. \tag{7.4}$$

Relația (7.4) este scrisă în condițiile în care numărul surselor de energie, n_i, este mai mare decît numărul consumatorilor, $n_i > n'_i$, adică în condiții normale, cînd energia depășește cerințele economiei.

Se poate presupune că după un anumit timp, deși numărul consumatorilor crește, $n'_i = n_i$, sursele de energie nu pot fi mărite, ale satisfăcînd la limită cerințele consumatorilor.

Relația densității totale de energie de consum se va scrie

$$W_t=\frac{\sum_{i=1}^{n_1}E_i}{\sum_{i=1}^{n_1}N_i}+\frac{\sum_{i=1}^{n_2}E_i}{\sum_{i=1}^{n_2}N_i}+\dots+\frac{\sum_{i=1}^{n_I}E_i}{\sum_{i=1}^{n_I}N_i}+\dots+\frac{\sum_{i=1}^{n_k}E_i}{\sum_{i=1}^{n_k}N_i} \tag{7.5}$$

sau

$$W_t = W_1 + W_2 + \dots + W_I + \dots + W_k, \tag{7.6}$$

unde W_t reprezintă densitatea de energie de consum pentru limita maximă a rezervelor de energie de care dispune societatea la un moment dat t, care satisfac cerințele de consum; $W_1, W_2, \dots, W_k$ sînt densitățile de energie de consum corespunzătoare fiecărei categorii de consumatori existenți la momentul t.

Cum societatea continuă să se dezvolte, numărul consumatorilor crește în fiecare ramură cu ΔN_i, în timp ce sursele pe energie rămîn fixe, însă se presupune că sursele alternative de energie au un randament suficient de mic, încît termenul care le reprezintă, din suma (7.4), se poate scrie sub forma

$$\frac{\sum_{i=1}^{n_I}E_i}{\sum_{i=1}^{n_I}N_i}\approx 1, \tag{7.7}$$

deci joacă un rol neglijabil în relația densității de energie de consum totale. Relația (7.5) în acest caz devine

$$W''_t=\frac{\sum_{i=1}^{n_1}E_i}{\sum_{i=1}^{n_1}(N_i+\Delta N_i)}+\frac{\sum_{i=1}^{n_2}E_i}{\sum_{i=1}^{n_2}(N_i+\Delta N_i)}+\dots+\frac{\sum_{i=1}^{n_k}E_i}{\sum_{i=1}^{n_k}(N_i+\Delta N_i)}. \tag{7.8}$$

Comparînd cele două relații se stabilește inegalitatea

$$W''_t < W_t, \tag{7.9}$$

care se interpretează ca o criză de energie, deoarece densitatea de energie de consum este mai mică decît densitatea limită.

scabilită. Cu alte cuvinte, în timp ce cererile consumatorilor tresc, resursele energetice — fiind limitate sau pe cale de epuizare — nu mai pot asigura cerințele.

Această criză poate fi evitată dacă se acționează eficace și la timp. Concentrarea cercetării științifice asupra stimulării energiei de activare a surselor clasice de energie, prin metode moderne, poate duce la creșteri ale capacităților energetice. Dat fiind răspîndirea largă a surselor clasice în economie, asemenea creșteri pot reprezenta valori însemnate de rezerve energetice pentru încă minimum 3—5 decenii, timp necesar perfecționării și răspîndirii în economie a surselor alternative de energie.

Exemple se dau din numeroase domenii. În cazul la care se referă această lucrare, se realizează creșterea energiei de debitare prin ultrasonarea acumulatoarelor electrice cu plumb, cu Ni-Cd, cu Ag-Zn etc., precum și a altor generatoare chimice de energie, în urma acționărilor ultrasonice.

Dacă presupunem că prin ultrasonare energia debitată de generatoarele chimice (de energie electrică) crește cu ΔE, dat fiind larga răspîndire a acestora, primul termen din relația (7.8) devine

$$W_1''' = \lim_{\substack{\Delta E_i \to E_i \\ \Delta N_i \to N_i}} \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (E_i + \Delta E_i)}{\sum_{i=1}^{n_1} (N_i + \Delta N_i)} = \frac{2\sum_{i=1}^{n_1} E_i}{2\sum_{i=1}^{n_1} N_i} = W_1, \qquad (7.10)$$

putîndu-se ajunge, la limită, ca densitatea de energie de consum din sectorul respectiv să crească tot atît cît crește și numărul consumatorilor ($W_1''' = W_1$). Aceasta dovedește posibilitatea satisfacerii cerințelor consumatorilor pe baza utilizării tehnologiilor moderne, cum este, să zicem, cea descrisă în această carte (ultrasonarea acumulatoarelor electrice).

Activarea acumulatoarelor electrice, crearea altor surse de curent continuu prin aplicarea unor tehnologii noi, vor îmbunătăți caracteristicile acestora și vor crea, de exemplu, condițiile necesare pentru dezvoltarea și extinderea numărului de electrovehicule. Prin ultrasonare capacitatea și energia de debitare a acumulatoarelor cresc cu 60 %, ceea ce mărește autonomia electromobilelor, respectiv a electrobuzelor, cu același procent. Astfel, o autonomie de 100 km a unui electromobil obișnuit, prin ultrasonarea bateriilor sale, poate ajunge la 160 km. Deoarece prin această activare nu se produc modificări ale masei acumulatorului, creșterea energiei debitate asigură și o creștere a energiei specifice, fapt care influențează pozitiv asupra vitezei electrovehiculului.

Asemenea îmbunătățiri esențiale, aduse surselor chimice de enegie electrică, creează condițiile necesare extinderii utilizării electrovehiculelor cu un număr cel puțin egal cu creșterea numărului de autovehicule consumatoare de carburanți, astfel încît, la limită, termenul din relația (7.8) va avea forma

$$W_2''' = \lim_{n_2'' \to n_2} \frac{\sum_{i=1}^{n_2} E_i}{\sum_{i=1}^{n_2} (N_i + \Delta N_i) - \sum_{i=1}^{n_2''} \Delta N_i} = W_2, \qquad (7.11)$$

$\sum_{i=1}^{n_2''} \Delta N_i$ fiind electrovehiculele care înlocuiesc autovehiculele echipate cu motoare cu ardere internă, consumatoare de carburanți; dacă numărul de electrovehicule ajunge să fie egal cu numărul de autovehicule (care se înmulțesc datorită creșterii populației), adică dacă $n_2'' = n_2$, atunci în sectorul respectiv sursele energetice pe bază de petrol devin suficiente pentru cerințele consumatorilor și se înlătură „criza" cel puțin pentru o perioadă în care se poate realiza acest echilibru

În condițiile aplicării unor tehnologii moderne, se pot obține și în alte sectoare disponbiliități energetice, prin realizarea unor mașini de înaltă productivitate care să funcționeze cu un consum mic de energie. Aceste mașini pot înlocui la un moment dat un număr egal cu $\sum_{i=1}^{n_3} \Delta N_i$ din mașinile mari consumatoare de energie. Introducerea altor tehnologii moderne va permite economisirea unui număr apreciabil de asemenea mașini, ceea ce face ca numărul consumatorilor să se reducă în sectorul curentului alternativ cu $\sum_{i=1}^{n_3''} \Delta N_i$. Dacă ținem seama de creșterea capacității bateriilor de pe electrovehicule, atunci disponibilitățile energetice create, prin fabricarea lor în număr mai mic, însumate cu energia care se dis-

nribuie consumatorilor şi cu termenul al treilea din (7.8), vor conduce la relaţia

$$W_3''' = \lim_{n_3'+n_3''+\dots+n_3^{(k)} \to n_3} \frac{\sum_{i=1}^{n_3} E_i + \sum_{i=1}^{n_3'} \Delta E_i}{\sum_{i=1}^{n_3}(N_i+\Delta N_i) - \left(\sum_{i=1}^{n_3'} \Delta N_i + \sum_{i=1}^{n_3''} \Delta N_i + \dots + \sum_{i=1}^{n_3^{(k)}} \Delta N_i\right)} =$$

$$= W_3, \qquad (7.12)$$

unde $n_3', n_3'', \dots, n_3^{(k)}$ reprezintă numărul consumatorilor de energie înlocuiţi prin introducerea maşinilor de înaltă productivitate şi cu consum redus de energie, fabricate pe baza diferitelor tehnologii moderne, iar n' este numărul spre care tinde capacitatea energetică totală rezultată din utilizarea unui număr mai mic de electrovehicule cu acumulatoare ultrasonate.

Generalizîndu-se acest raţionament la sectoarele economiei, se ajunge la concluzia că, prin introducerea tehnologiilor moderne în fiecare sector economic, densitatea totală de energie de consum tinde spre o valoare constantă limită, care poate satisface cerinţele consumatorilor

$$W_t''' = W_1''' + W_2''' + W_3''' + \dots + W_k'''. \qquad (7.13)$$

de unde, ţinînd seama de relaţiile (7.10), (7.11) şi (7.12), se poate scrie că

$$W_t''' = W_t = \text{const.} \qquad (7.14)$$

În condiţiile unei civilizaţii în continuă dezvoltare, aceasta permite asigurarea necesităţilor energetice pentru încă cîteva decenii, adică durata probabilă necesară pentru dezvoltarea şi răspîndirea largă, în economia mondială, a surselor alternative de energie şi a centralelor termonucleare.

BIBLIOGRAFIE

1. **Nicolae Ceauşescu**, *Raportul Comitetului Central cu privire la activitatea P.C.R. în perioada dintre Congresul al XII-lea şi Congresul al XIII-lea şi activitatea de viitor a partidului în vederea înfăptuirii obiectivelor dezvoltării economico-sociale în cincinalul 1986—1990, şi, în perspectivă, pînă în anul 2000, a României*, „Scînteia", 20 nov. 1984.
2. * * * *Directivele Congresului al XII-lea al P.C.R.*, Ed. Politică, Bucureşti, 1981.
3. **I. Ursu**, *Ştiinţa modernă şi energia*, vol. I, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1982.
4. **D. Dragomirescu**, *Tranziţie spre un sistem diversificat de resurse energetice*, „Revista economică", nr. 8, 1982, 25.
5. **M. Drăgănescu**, *Tehnologii energetice*, „Revista economică", nr. 14, 1982, 19.
6. **L. Oniciu**, *Pile de combustie*, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1971.
7. **Nicu Ceauşescu, I. A. Popescu**, *Eficienţa tehnologiilor neconvenţionale*, Comunicare la A III-a Conferinţă Naţională de tehnologii neconvenţionale, Sibiu, 1982.
8. **I. Gavrilă**, *Asupra îmbunătăţirii caracteristicilor electrice ale acumulatoarelor de tip Le 2*, „Lucrări ştiinţifice", Univ. Braşov, vol. 17, 1975, 43.
9. **I. Gavrilă**, *The Influence of Ultrasound on the Capacity of Lead Accumulators*, „Ultrasonics", nr. 16, 1978, 156.
10. **I. Gavrilă**, *Prolongation of Accumulator Life using Ultrasound*, „Ultrasonics", nr. 5, 1980, 210.
11. **I. Gavrilă, C. Iliescu**, *Klassische Energieträger bessernutzen*, „Europa Industrie Revue", nr. 3, 1980, 19.
12. **I. Gavrilă, C. Iliescu**, *Zeitgemässe Technologien erhalten Gleichgewicht der klassischen Energieträger*, „Maschinenmarkt", Würzburg, nr. 22, 1980, 398.
13. **I. Gavrilă, C. Ilescu**, *Problema energiei şi tehnica modernă*, „Buletin de fizică şi chimie", vol. V, nr. 5, 1981, 1.
14. **I. Gavrilă**, *Die Verringerung der Dauer des elektrolytischen Folierens der Metalle mittels Ultraschall*, „Drahwelt", Würzburg, nr. 2, 1982, 31.
15. **I. Gavrilă**, *Metode româneşti de creştere a capacităţii acumulatoarelor*, în *Noutăţi tehnice în telecomunicaţii*, Simpozion, Timişoara, 1980, 116.
16. **I. Gavrilă**, *Contribuţii privind activarea cu ultrasunete a acumulatoarelor electrice*, Comunicare la A III-a Conferinţă Naţională de tehnologii neconvenţionale, Sibiu, 1982.
17. **I. Gavrilă**, *Möglichkeiten zum Aktivieren von Akkumulatoren mit Hilfe des Ultraschalls* „Maschinenmarkt", Würzburg, nr. 26, 1983, 501.

CUPRINS

Redactor: DINU IOANIȚIU NICHITA
Tehnoredactor: ANGELA ILOVAN

Coli de tipar: 14 Bun de tipar: 17 august 1985



Tiparul executat sub comanda nr. 252 la
Întreprinderea Poligrafică „13 Decembrie 1918",
str. Grigore Alexandrescu nr. 89-97
București,
Republica Socialistă România